

Der Einfluß von palladiumhaltigen Pasten auf wismutdotierte Kondensatorkeramik

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur**

**vorgelegt von
Rudolf W. Stolz**

Erlangen 1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Der Einfluß von palladiumhaltigen Pasten auf wismutdotierte Kondensatorkeramik

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur**

**vorgelegt von
Rudolf W. Stolz**

Erlangen 1979



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 18.7.1978

Tag der Promotion: 30.1.1979

Dekan: Prof. Dr. D. Seitzer

Berichterstatte: Prof. Dr. H. J. Oel

Prof. Dr. H. Weiß

Zusammenfassung

Keramische Vielschichtkondensatoren werden als Massenartikel für die elektronische Technik verwendet.

Es kommen im großen Maße platinmetallisierte wismuthaltige Bariumtitanatmassen zum Einsatz.

Versuche, das teure Platinmetall (Preis etwa 175 Dollar pro Unze) durch das wesentlich billigere Palladium (Preis etwa 40 Dollar pro Unze) zu ersetzen, scheiterten bislang.

Deshalb war es Ziel dieser Arbeit, den Einfluss palladiumhaltiger Pasten auf wismutdotierte Bariumtitanatkeramik zu untersuchen.

Die Arbeit zeigt, daß Palladium durch eine katalytische Reaktion Wismutverbindungen zu metallischem Wismut reduziert, welches in die Metallisierung einlegiert und sie bei den üblichen Brenntemperaturen zum Aufschmelzen bringt. Da die gebildete Legierung die Keramik nicht benetzt, führt dieser Reaktionsablauf zu schadhaften Kondensatoren.

Über das Ziel der Arbeit hinaus wurde ein Verfahren entwickelt, das es gestattet wismuthaltige Bariumtitanatkeramik mit Palladiumpaste zu metallisieren.

Das Verfahren ermöglicht, neben enormen Rohstoffkostenersparnissen, zusätzliche Energiekosten- und Investitionskostenersparnisse durch verminderte Brenntemperaturen.

Gliederung

1. Einleitung
2. Vorversuche
 - 2.1 Rohstoffe
 - 2.2 Brennversuche ohne Metallisierung
 - 2.2.1 Probenherstellung
 - 2.2.2 Dielektrische Messungen
3. Hauptversuche
 - 3.1 Brennversuche mit Metallisierung in Luft
 - 3.2 Brennversuche in verschiedenen Atmosphären
 - 3.2.1 Reduzierend
 - 3.2.2 Neutral
 - 3.2.3 Oxidierend
 - 3.3 Veränderung der Pastenzusammensetzung
 - 3.3.1 Zumischung von Platin
 - 3.3.2 Zumischung von Unedelmetallen
 - 3.4 Veränderungen der Keramik
 - 3.5 Untersuchung des Reaktionsablaufes
 - 3.5.1 Im Erhitzungsmikroskop
 - 3.5.2 Messung des Flächenwiderstandes
 - 3.5.3 Abschreckversuche
 - 3.5.4 Röntgenographische Untersuchungen
 - 3.5.4.1 Der Metallisierung
 - 3.5.4.2 Der Masse
 - 3.6 Änderung des Brennprogrammes
 - 3.7 Dielektrische Messungen
4. Theoretische Betrachtungen und Diskussion der Ergebnisse
5. Literaturangaben

1. Einleitung

Keramische Vielschichtkondensatoren werden in naher Zukunft in erhöhtem Maße für die Elektronik eingesetzt werden.

Im Zuge der Energiekostensparnis werden Keramikmassen bevorzugt, die schon bei niedrigen Brenntemperaturen sintern.

Die Zumischung von Wismutverbindungen ermöglicht ein günstigeres Brenn- und Sinterverhalten bei guten dielektrischen Werten.

Es mußte jedoch bislang in Kauf genommen werden, daß nur mit den sehr teuren Platinmetallpasten gearbeitet werden konnte. Deshalb war es das Ziel dieser Arbeit den Einfluß von weitaus billigeren Palladiumpasten auf wismuthaltige Kondensatorkeramik zu untersuchen. Dies bedeutet zugleich einen Schritt in Richtung Unedelmetallisierung.

Um möglichst praxisnah arbeiten zu können, wurde eine wismuthaltige Fertigmasse der Fa. "Draloric" verwendet. Die Edelmetallpasten wurden von der Fa. "Demetron" zur Verfügung gestellt.

2. Vorversuche

2.1 Rohstoffe

Die Fertigungsmasse R 1500 wurde chemisch untersucht. Als Hauptbestandteil ergab sich Bariumtitanat. Wismut war sowohl in Form von Oxid, Stannat und Titanat eingebracht worden.

Als Nebenbestandteil zeigten sich geringe Mengen von Zinnoxid, Ceroxid, Nioboxid und Lanthanoxid. Die Analyse wurde teils durch Titration, teils mittels Atomabsorption durchgeführt.

Als Palladiumträger kam die Paste 6490007 (Fa. Demetron) zur Verwendung.

Sie enthält Palladiumpulver mit einer spezifischen Oberfläche von ungefähr $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Teilchen sind schuppenförmig gewalzt und haben eine Größe bis zu $3 \mu\text{m}$.

Als Lösungsmittel ist Äthylzellulose und Terpinol enthalten.

2.2 Brennversuche ohne Metallisierung

Als optimale Brenntemperatur wurde von der Fa. " Draloric " 1350°C genannt.

Dielektrische Messungen sollten zeigen, welchen Einfluß die Sinterzeit bei einer Brenntemperatur von 1350°C auf die dielektrischen Werte der Masse hat.

2.2.1 Probenherstellung

Aus der pulverisierten keramischen Masse wurden Tabletten mittels einer hydraulischen Laborpresse gefertigt. Sie hatten einen Durchmesser von 13 mm und eine Dicke von ungefähr 2mm.

Der Preßdruck betrug 7 kp/mm^2 .

Diese Tabletten wurden anschließend in einem Muffelofen bei 1350°C und verschiedenen Sinterzeiten (1,2,4,8,16 Stunden) in Luftatmosphäre gebrannt.

Nach dem Abkühlen wurden die beiden Deckflächen mit Leitsilber versilbert und die relative Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur auf einer Meßbrücke gemessen.

Dazu wurde eine Meßapparatur gebaut, die es erlaubt, von $- 100^\circ\text{C}$ bis $+ 250^\circ\text{C}$ zu messen.

Für die verschiedenen Sinterzeiten ergaben sich die Diagramme 1 mit 5. (Seiten 8 mit 12)

Wie aus den Messungen ersichtlich, ist die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante von der Temperatur bei einer Stunde Sinterzeit am geringsten (Diagramm 1).

Deshalb wurde für die folgenden Brennversuche eine Sinterzeit von einer Stunde beibehalten.

Diagramm Nr.1

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur.

Probe: wismuthaltige Bariumtitanatmasse, bei 1350 °C eine Stunde gebrannt, mit Leitsilber kontaktiert.

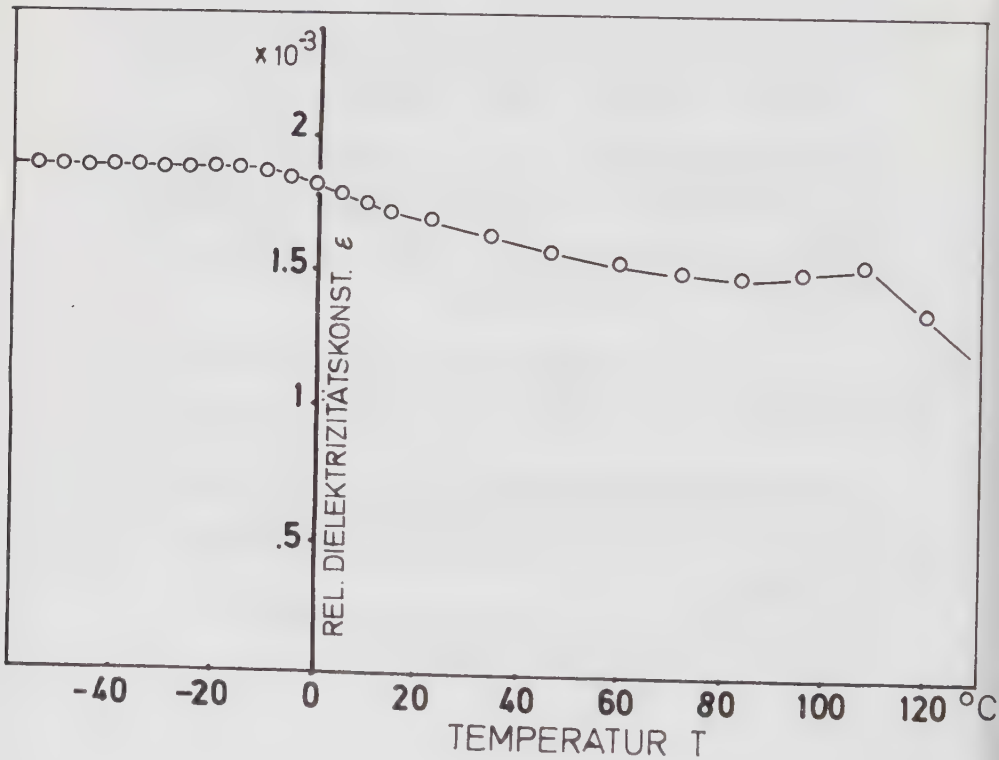


Diagramm Nr.2

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur.

Probe: wismuthaltige Bariumtitanatmasse, bei 1350 °C zwei Stunden gebrannt, mit Leitsilber kontaktiert.

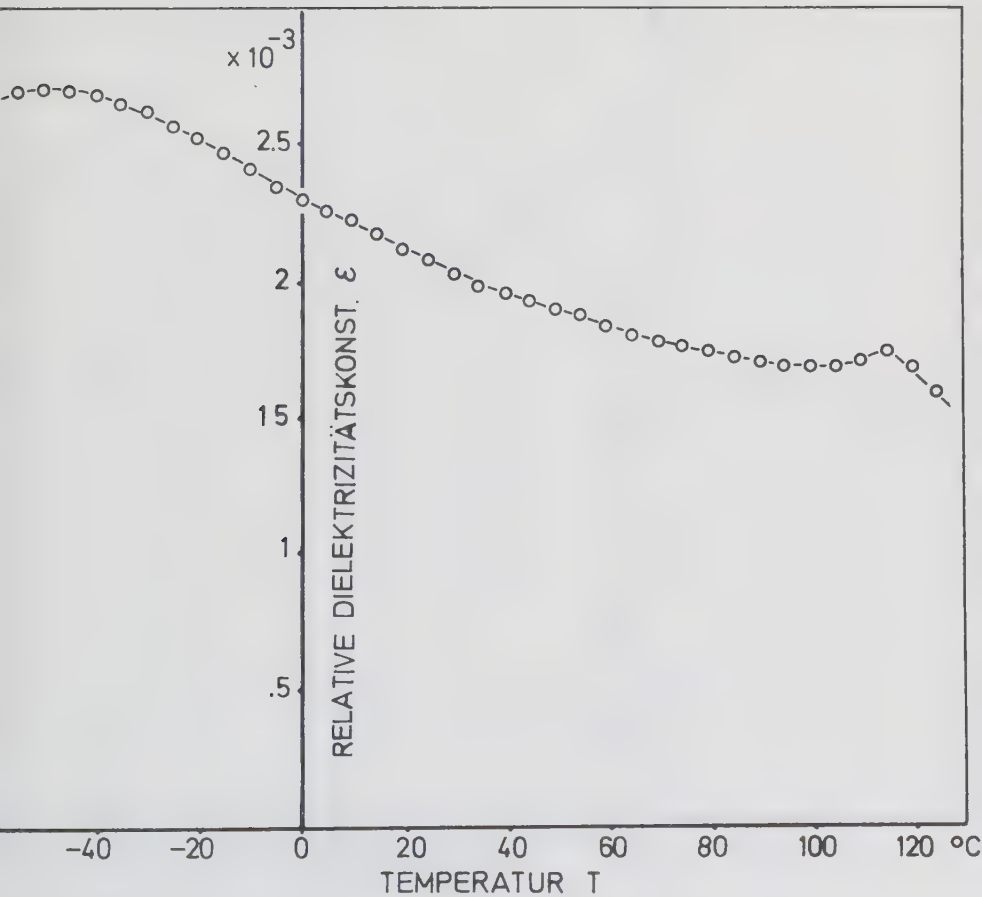


Diagramm Nr. 3

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur.

Probe: wismuthaltige Bariumtitanatmasse, bei 1350 °C vier Stunden gebrannt, mit Leitsilber kontaktiert.

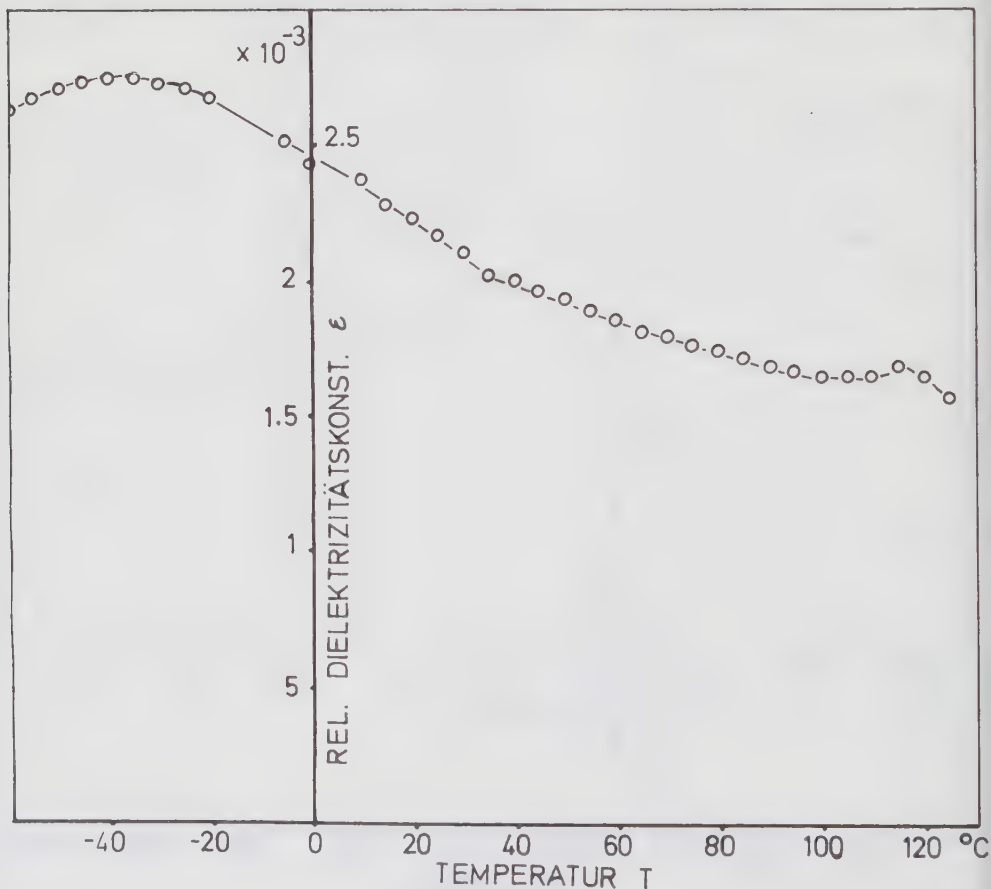


Diagramm Nr. 4

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur.

Probe: wismuthaltige Bariumtitanatmasse, bei 1350 °C
acht Stunden gebrannt, mit Leitsilber kontaktiert.

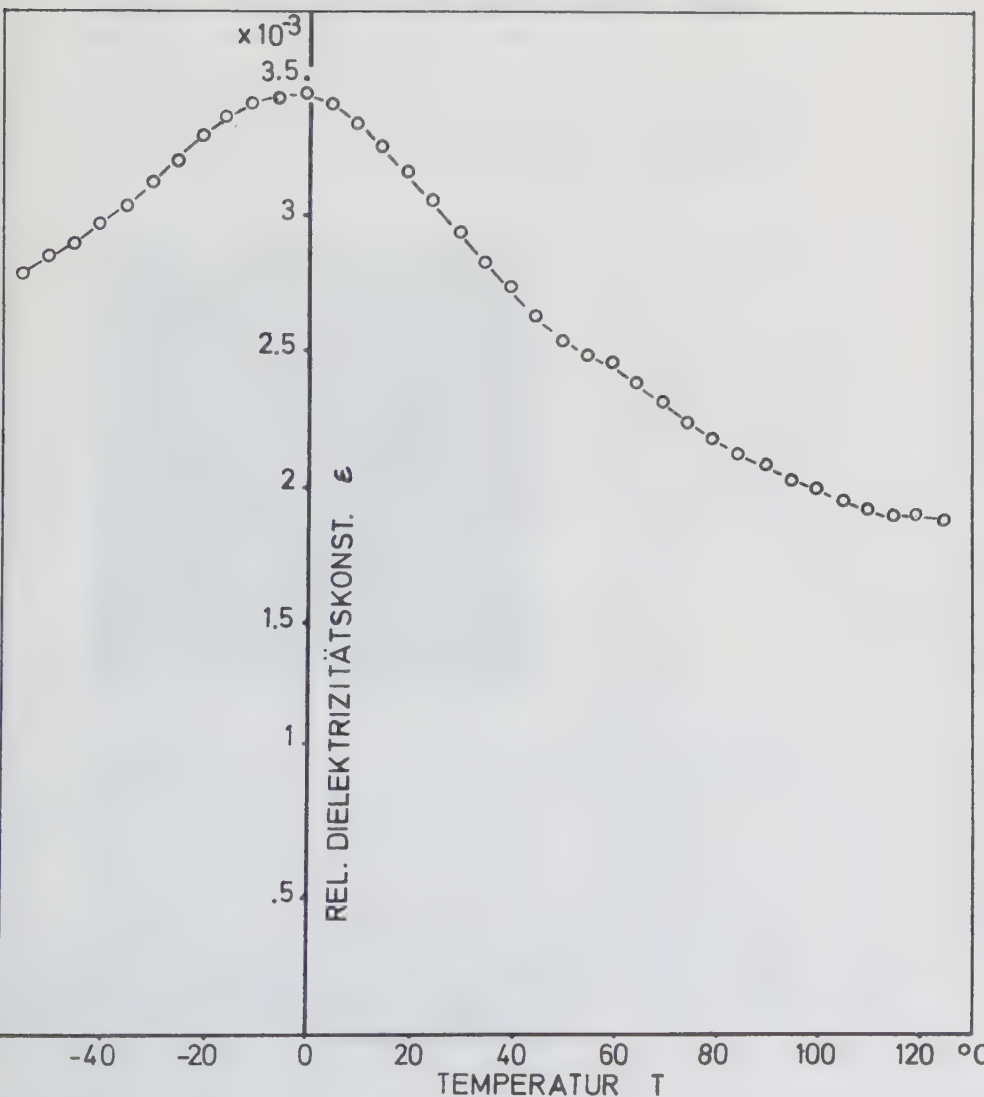
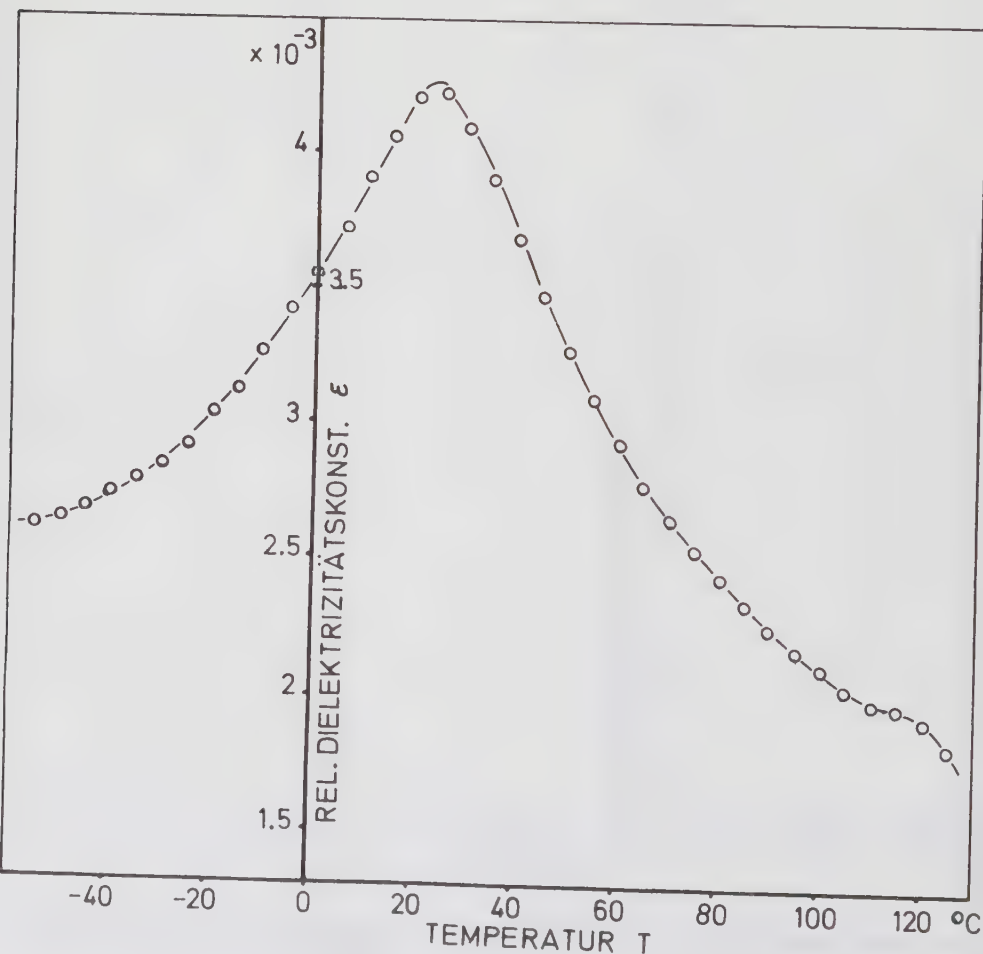


Diagramm Nr. 5

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur.

Probe: wismuthaltige Bariumtitanatmasse, bei 1350 °C
sechzehn Stunden gebrannt, mit Leitsilber kontaktiert.



3. Hauptversuche

3.1 Brennversuche mit Metallisierung in Luft

Auf gesinterte Tabletten (1350°C , 1 Stunde) wurde im Siebdruckverfahren die Palladiumpaste 6490007 aufgebracht. Anschließend wurden sie im Trockenschrank bei 60°C getrocknet und unter Luftatmosphäre eine halbe Stunde gebrannt.

Bei der optischen Untersuchung (Lupe) konnte festgestellt werden, daß sich die Metallisierungsschicht zu kleinen Kugeln zusammengezogen hatte. (siehe Bild Nr.1)

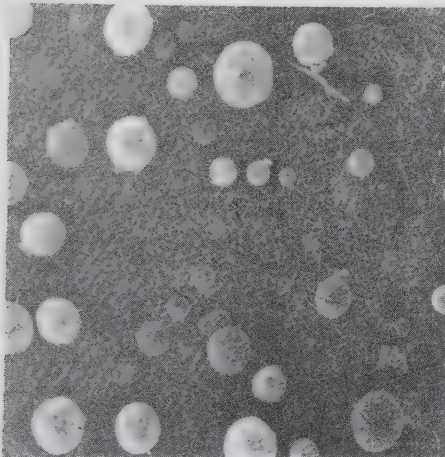


Bild Nr. 1

Palladiummetallisierung
nach dem Brand
(1350°C , 1/2 Stunde)
Metallisierungsträger:
gesinterte, wismuthaltige
Bariumtitanatprobe

V = 100 x

└ 1mm

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde Palladiumpaste auf die grünen Preßlinge aufgebracht, getrocknet und bei 1350°C eine Stunde gebrannt.

Es bildeten sich Kugeln wie in Bild Nr.1.

Um die Kugelgebilde analytisch untersuchen zu können, wurden sie von der Keramik entfernt und im Diffraktometer röntgenographisch untersucht. Dabei konnte neben

metallischem Palladium und Wismut auch Palladiumoxid und Wismutoxid nachgewiesen werden. Dies führte zu der Vermutung, daß die Kugeln aus einem metallischen Kern und einer oxidischen Außenhaut bestehen.

Um dies nachzuweisen wurden die Gebilde mit schmelzflüssigem Borax behandelt, das die Oxidhaut in Lösung brachte. Auf diese Weise konnten die metallisch glänzenden Kerne erhalten werden.

Um eine quantitative Mikroanalyse im REM vornehmen zu können, wurden die Kerne zusammen mit zwei Standartproben (Pa, reinst; Bi, reinst) eingebettet, geschliffen und poliert.

Die Analyse erfolgte nach einem energiedispersiven Röntgenverfahren (EDAX). Dabei wird die zu untersuchende Probe mit den Standartproben verglichen und die enthaltenen Elemente in Gew.% errechnet.

Das Rechenprogramm gestattet es, eine Korrektur durch Glättung und Untergrundabzug vorzunehmen.

Programm: EDIT/7/EP der Fa. EDAX GmbH , Bochum

Es wurde an verschiedenen Stellen der Probe gemessen.

Im Mittel ergab sich:

72.1 %	Palladiummetall
25.1 %	Wismutmetall

D.h. der Kern besteht aus einer metallischen Legierung aus Palladium und Wismut.

Die oxidische Außenhaut ergab ungefähr die gleichen prozentualen Anteile dieser beiden Elemente.

Als Modellversuch für einen Vielschichtkondensator wurden Sandwichproben mit innenliegender Metallisierungsschicht gepreßt.

Dabei wurde eine Probe noch im Preßwerkzeug auf der Deckfläche mit Palladiumpaste metallisiert und anschließend mit einer keramischen Deckschicht (gleiche Masse) verpreßt.

Das auf diese Weise erhaltene Sandwich, mit innenliegender Metallisierungsschicht, wurde ebenfalls bei 1350°C eine Stunde lang in Luft gesintert.

Nach dem Brand wurden die Tabletten an der Seite angeschliffen (senkrecht zur Metallisierungsfläche), dort versilbert und mit Leitsilber kontaktiert, um die Leitfähigkeit der Metallisierungsschicht zu überprüfen.

Der Durchgangswiderstand betrug $> 10^8 \text{ Ohm}$.

Nach einem Bruch senkrecht zur Metallisierungsschicht konnte im REM festgestellt werden, daß sich wieder kleine, dicht gepackte Kugeln gebildet hatten. (siehe Bild Nr.2) Weiterhin wurden plattenförmige Kristalle entdeckt, die durch Mikroanalyse als Wismutoxid identifiziert werden konnten. (siehe Bild Nr.3)

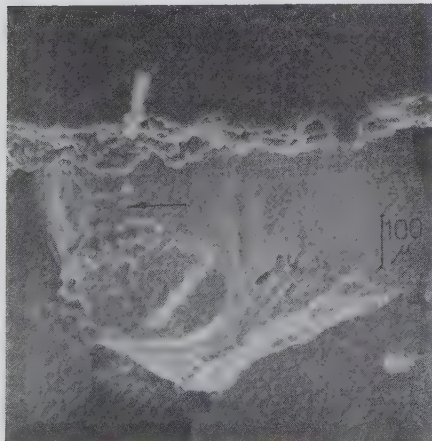


Bild Nr. 2

Sandwichprobe gebrochen,
palladiummetallisiert
und bei 1350°C eine
Stunde gebrannt.

$V = 1\ 000 \times$

Kugeln siehe Pfeil

Bild Nr.3

Wismutoxidkristalle neben kugelförmigen Metallisierungsgebilden.

Probe: wismuthaltige Bariumtitanatmasse, palladiummetallisiert, bei 1350 °C eine Stunde in Luft gesintert.

V = 1 000 x



3.2 Brennversuche in verschiedenen Atmosphären

Das Phänomen der Kugelbildung (Bild Nr. 1) deutet darauf hin, daß die Oberflächenenergie der Legierung beim Aufschmelzprozeß maßgeblich beteiligt ist. Da der Benetzungswinkel zwischen Metall und Keramik ungefähr 180 ° beträgt, kann gefolgert werden, daß die Legierung die wismuthaltige Keramik überhaupt nicht benetzt. (Näheres über die Theorie der Benetzbarkeit siehe unter (2)).

Wie aus anderen Verfahren der Technik (Floatglasverfahren) bekannt ist, kann man die Benetzbarkeit zwischen zwei Stoffen durch die Atmosphäre beeinflussen. Deshalb sollten durch Sinterversuche in verschiedenen Brenn Atmosphären Hinweise auf den Benetzungsprozeß erhalten werden, um so die Kugelbildung zu beeinflussen.

Um diese Versuche durchführen zu können, wurde ein Muffelofen umgebaut. In die Brennkammer des Ofens wurde ein Aluminiumoxidrohr "PYTHAGORAS 1800" eingebaut, das am offenen Ende durch Preßluft gekühlt wurde. Beim Brennvorgang konnte es durch einen Gummistopfen verschlossen werden. Durch diesen Stopfen wurde, durch Ventile geregelt, ein konstanter Gasstrom eingeleitet, um mit Überdruck arbeiten zu können.

3.2.1 Reduzierend

Als reduzierende Atmosphäre wurde reiner Wasserstoff in die Brennkammer eingeleitet. Als Proben kamen wiederum Preßlinge aus wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik mit Palladiummetallisierung zum Einsatz. Gesintert wurde eine Stunde lang bei 1350 °C.

Nach dem Brennversuch konnte makroskopisch festgestellt werden, daß sich die Metallisierung zu metallisch glänzenden Kugeln zusammengezogen hatte.

Im REM ergab sich Bild Nr.4.

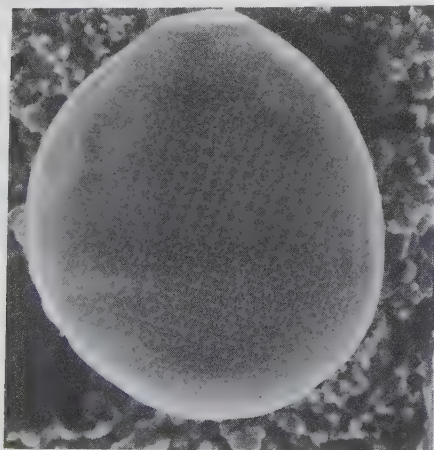


Bild Nr. 4

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Barium-
titanatkeramik nach dem
Brand bei 1350 °C, 1 h,
in Wasserstoff.
- Glatte Oberfläche

V = 3 000 x

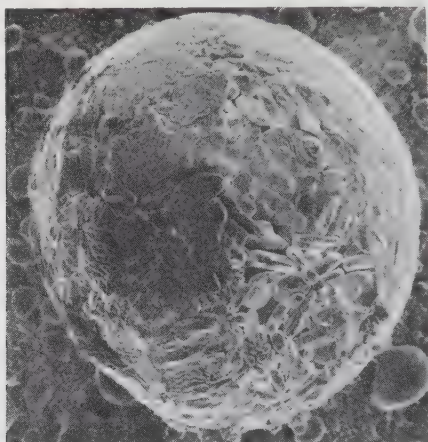
Neben den glatten metallisch glänzenden Kugeln (ohne poröse, dunkle Oxidhaut) , konnten auch metallisch glänzende Gebilde entdeckt werden, die aus den einzelnen Metallpartikeln der Paste zusammengeklebt waren. (siehe Bild Nr.5)

Bild Nr. 5

Palladiummetallisierung auf wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik nach dem Brand bei 1350 °C, 1 Stunde, in Wasserstoffatmosphäre.

Zusammengeklebte Metallpartikel.

V = 1000 x



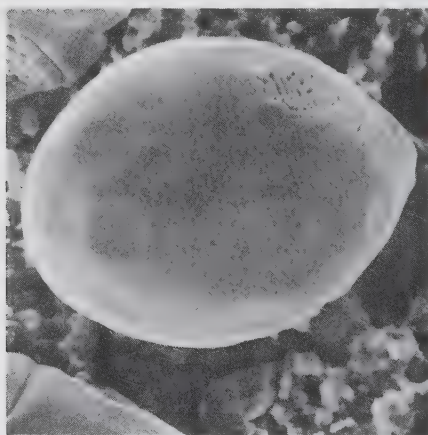
100 μ

Zusätzlich wurden auch Mischphasen gefunden (Bild Nr.6)

Bild Nr. 6

Palladiummetallisierung auf wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik nach dem Brand bei 1350 °C, 1 Stunde, in Wasserstoffatmosphäre. Mischphase zwischen Bild Nr.4 und Bild Nr.5

V = 1000 x



100 μ

Bild Nr.6 zeigt eine Kugel, die teilweise aus einer zusammengesmolzenen Oberfläche, teilweise aus zusammengesinterten Palladiumteilchen besteht.

Es ist zu vermuten, daß ein Vorgang abläuft, bei dem eine Anhäufung von Metallplättchen sich in eine homogene glatte Metallkugel verwandelt.

Eine Mikroanalyse der Kugeln nach EDAX ergab:

Pd:	65 %	=	xxx	(viel)
Sn	23 %	=	xx	(mittel)
Ti	7 %	=	x	(wenig)

Es konnten keine Wismutoxidkristalle entdeckt werden.

Um die reduzierende Wirkung der Atmosphäre abzuschwächen, wurde ein Gasgemisch aus 70% Stickstoff und 30% Wasserstoff während des Brennvorganges (1350°C, 1 Stunde) eingeleitet.

Nach dem Sinterprozeß konnten unter der Lupe wieder glänzende Metallkugeln entdeckt werden.

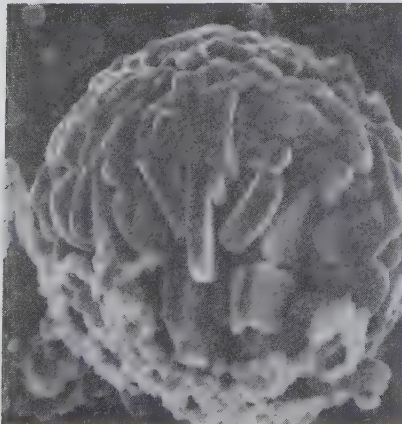
Unter dem REM zeigten sich Gebilde aus zusammengesinterten Metallplättchen. (siehe Bild Nr.7)

Bild Nr.7

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik nach
dem Brand (1350°C, 1 Stunde)
in Formiergasatmosphäre

zusammengesinterte Metall-
partikel

V = 1000 x



100 µ

Eine Mikroanalyse nach EDAX ergab folgende Zusammensetzung:

Pd:	70%	=	xxx	(viel)
Sn:	20%	=	xx	(mittel)
Ti	3%	=	x	(wenig)

Wie bei reiner Wasserstoffatmosphäre konnten keine Wismut-oxidkristalle entdeckt werden.

3.2.2 Neutral

Als neutrale Atmosphäre wurde Stickstoff in die Brennkammer eingeleitet. Es kamen wiederum palladiummetallisierte wismuthaltige Bariumtitanatproben zum Einsatz. Die Brenntemperatur betrug 1350 °C, die Sinterzeit eine Stunde. Bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung im REM zeigten sich kugelartige Gebilde mit poriger Oberfläche. (siehe Bilder Nr.8 und 9)

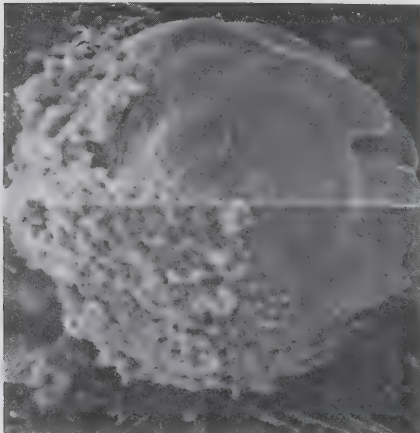


Bild Nr.8

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik nach
dem Brand (1350°C, 1 Stunde)
in Stickstoffatmosphäre

V = 1000 x

100 µ

Bild Nr.9

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik nach
dem Brand(1350°C, 1 Stunde)
in Stickstoffatmosphäre

porige Oberfläche der
Kugel

V = 10 000 x

10µ

Bei der Mikroanalyse im REM nach EDAX konnte im Gegensatz zu den reduzierenden Atmosphären wieder Wismut in den Kugeln festgestellt werden.

Mikroanalyse:

Pd:	60 %	=	xxx	(viel)
Bi:	30 %	=	xx	(mittel)
Sn:	10 %	=	x	(wenig)

Außerdem konnten geringe Mengen von Wismutoxidkristallen entdeckt werden.

3.2.3 Oxidierend

Um sich vom neutralen Medium etwas auf die oxidierende Seite zu bewegen, wurde dem Stickstoff 3% Sauerstoff zugemischt. Diese Gasmischung wurde in die Brennkammer eingeleitet.

Proben: palladiummetallisierte wismuthaltige Bariumtitanattabletten.

Brenntemperatur: 1350 °C

Sinterzeit: 1 Stunde

Nach dem Brand ergab sich im REM Bild Nr.10.

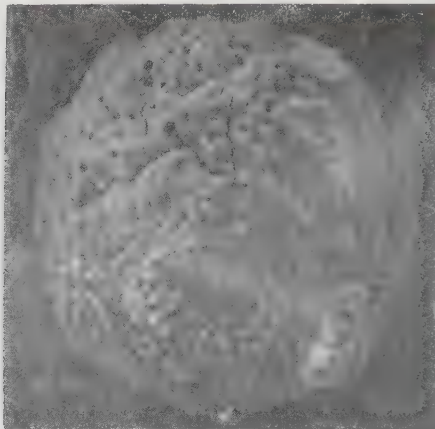


Bild Nr.10

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik nach
dem Brand(1350°C, 1 Stunde)
in Stickstoff mit 3%
Sauerstoff

V = 1000 x

100 μ

Die Mikroanalyse nach EDAX ergab:

Pd:	76 %	=	xxx	(viel)
Bi:	23 %	=	xx	(mittel)

Außerdem konnten vermehrte Aufwachsungen von Wismutoxid
entdeckt werden. (siehe Bild Nr.11)

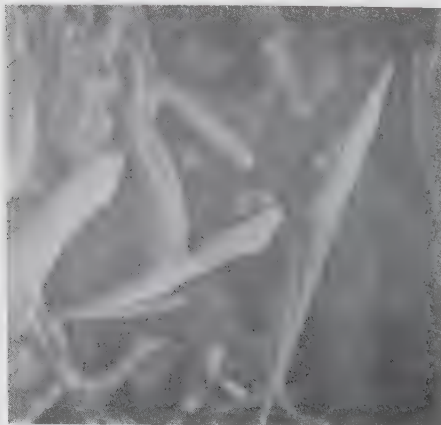


Bild Nr.11

Wismutoxidkristalle in
der Metallisierung nach
dem Brand in Stickstoff
mit 3% Sauerstoff
Brenntemperatur: 1350°C
Brennzeit: 1 Stunde

100 μ

Brennversuche in Sauerstoffatmosphäre

Um im stark oxidierenden Medium brennen zu können, wurde mit reinem Sauerstoff gespült.

Proben: palladiummetallisierte Bariumtitanatkeramik

Brenntemperatur: 1350 °C

Brennzeit: 1 Stunde

Nach dem Brennprozeß zeigten sich im REM wieder Kugeln, die jedoch stark zuklüftet (siehe Bild Nr.12) oder vollständig zerbrochen und durchoxidiert waren. (Bild Nr.13) Außerdem konnten starke Verwachsungen von Wismutkristallen entdeckt werden.

Die Mikroanalyse nach EDAX ergab:

Pd:	85 %	=	xxx	(viel)
Bi:	15 %	=	xx	(mittel)

Zu den unter 2.4 gemachten Analysen muß gesagt werden, daß sie nur als Näherungswert zu verstehen sind. Nur unter 3.1, S.14 wurde quantitativ gemessen.

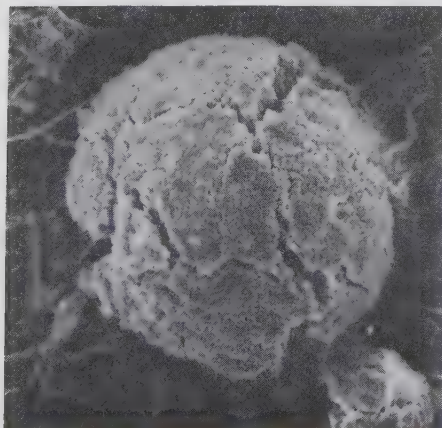


Bild Nr.12

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik nach
dem Brand (1350 °C, 1 Stunde)
in Sauerstoff

V = 1000 x

100 μ

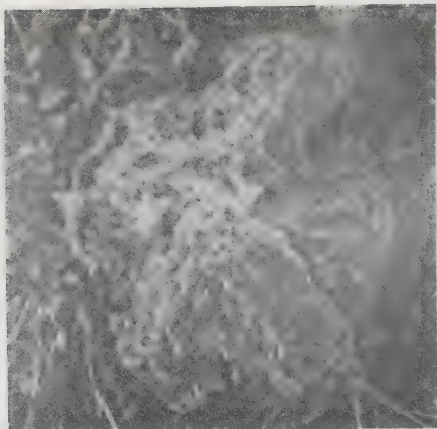


Bild Nr.13

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik nach
dem Brand (1350°C, 1 Stunde)
in Sauerstoff

Metallisierungskugeln
durchoxidiert und zer-
brochen

V = 1000 x

100μ

Die Brennversuche in verschiedenen Atmosphären lehren, daß die Kugelbildung durch verschiedene Atmosphären nicht zu unterdrücken ist. Man kann jedoch feststellen, daß im reduzierenden Medium, in dem bevorzugt Zinn in der Legierung zu finden ist, die Kugeln aus Einzelpartikeln bestehen. Sie sind bei der Brenntemperatur von 1350 °C und einer Sinterzeit von einer Stunde noch nicht vollständig aufgeschmolzen, da Zinn den Schmelzpunkt nicht so stark erniedrigt wie Wismut. Im oxidierenden Medium ist das eingelegierte Wismut für die Kugelbildung verantwortlich. In beiden Fällen wird der Schmelzpunkt des reinen Palladiums so weit herabgesetzt, daß es aufschmilzt und zu einer Kugelbildung kommt. (genaue Erklärung des Mechanismus folgt) Wismutoxidkristalle sind im reduzierenden Medium nicht vorhanden. Die Menge wächst jedoch mit dem Sauerstoffpartialdruck an. Tabelle Nr.1 zeigt das Auftreten der verschiedenen Metalle in der Metallisierung bei den jeweiligen Atmosphären.

Tabelle Nr.1

	H ₂	FormiERG.	N ₂	N ₂ +3%O ₂	O ₂
Pd	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Sn	xx	xx	x		
Pb	x	x			
Li			xx	xx	xx

3.3 Veränderung der Pastenzusammensetzung

Da durch die Veränderung der Brennatmosphäre die Kugelbildung nicht wesentlich zu beeinflussen war, wurde die Zusammensetzung der Paste geändert.

3.3.1 Zumischung von Platin

Aus industrieller Erfahrung ist bekannt, daß sich wismuthaltige Kondensatorkeramik fehlerfrei mit Platin metallisieren läßt. Dies wurde nachvollzogen. In einer weiteren Versuchsreihe wurden der Platinpaste in Zehnprozentschritten Palladiumpaste beigemischt und auf wismuthaltige Bariumtitanatpreßlinge bei 1350 °C eine Stunde eingebrannt.

Als Ergebnis konnte festgestellt werden:

Ist der Anteil von Platin größer oder gleich 60 % , so findet keine Kugelbildung mehr statt und die Metallisierung ist fehlerfrei und leitend.

Zum anderen verhindert der Anteil die Reoxidation während der Abkühlphase. Bei einem Anteil kleiner 60% Platin findet Kugelbildung statt und die Metallisierungsreste sind nach dem Abkühlen dunkel oxidiert.

Als Erklärung kann folgender Mechanismus angegeben werden: Wie aus dem Zweistoffsystem Pt-Pd entnommen werden kann, setzt ein Zusatz von Platin den Schmelzpunkt des Palladiums herauf. Da das Dreistoffsystem Palladium-Platin-Wismut nicht bekannt ist, muß vermutet werden, daß der Schmelzpunkt der vorliegenden Legierung mit 60% Platingehalt bei 1350°C nicht erreicht wird.

3.3.2 Zumischung von Unedelmetallen

Da ohne Zumischung von Platinpaste ein Schmelzprozeß nicht verhindert und Platin aus Kostengründen ungern verwendet wird, wurde versucht, durch Beimengung von Unedelmetallen eine gezielte Grenzflächenreaktion Metall-Keramik zu ermöglichen.

Dadurch sollte eine Kugelbildung nach dem Aufschmelzen verhindert werden.

Zur Anwendung kamen die verschiedensten Elemente der Erdalkalien, seltenen Erden und Übergangsmetalle. Selbst Thorium wurde getestet, jedoch ohne Erfolg.

Die Versuche verliefen alle negativ, d.h. es trat immer Kugelbildung auf.

Weiterhin wurde versucht, Wismut durch eine Zumischung von RuO_2 abzufangen und nach der Gleichung



in eine halbleitende Verbindung zu überführen.

Rutheniumoxid ist jedoch stark flüchtig und liefert deshalb nicht den gewünschten Effekt.

3.4 Veränderungen der Keramik

Da sich Veränderungen der Metallisierungspaste nur zum Teil als wirkungsvoll erwiesen, wurde versucht, die Reaktion von Seiten der Keramik zu beeinflussen.

Wismut war in Form von Oxid, Titanat und Stannat eingebracht worden. Um herauszufinden, ob das Wismutmetall in den Kugeln speziell aus einer Verbindung kommt, wurden Massen hergestellt, denen jeweils nur eine bestimmte wismuthaltige Verbindung zugemischt wurde.

Der gesamte Wismutgehalt wurde jeweils so berechnet, daß er dem der ursprünglichen Kondensatormasse entsprach.

Mit diesen Massen wurden, bei einer Brenntemperatur von 1350°C und einer Sinterzeit von 1 Stunde, Sinterversuche mit Palladiummetallisierung durchgeführt.

Als Ergebnis kann zusammenfassend gesagt werden, daß die Keramiken etwas unterschiedliche Brennverhalten zeigten. Die Metallisierungsschicht hatte sich jedoch in allen drei Fällen zu Kugeln zusammengezogen. Das bedeutet, daß sowohl Wismutoxid als auch Wismuttitanat und -Stannat am Reaktionsprozess beteiligt sind.

3.5 Untersuchung des Reaktionsablaufes

3.5.1 Im Erhitzungsmikroskop

Um den Reaktionsablauf optisch verfolgen zu können, wurden Beobachtungen im Erhitzungsmikroskop gemacht. Dazu wurden kleine Kegel gepreßt, die auf der Frontseite mit Palladium metallisiert wurden. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ konnte folgendes beobachtet werden: (Siehe auch Bild Nr. 14 - Sinterkörper mit runder Metallisierungsschicht aus Palladiumpaste).

Bis 400°C , während die Keramik trocknet und das Lösungsmittel der Paste verdampft, hellt sich die Metallisierung etwas auf. Im Bereich zwischen 400°C und 820°C schlägt die Farbe stetig von grau nach schwarz um. (Das Palladiummetall oxidiert auf) Zwischen 820°C und 830°C erfolgt ein Farbwechsel nach metallisch glänzend. (Im Bild von Dunkel nach Hell)

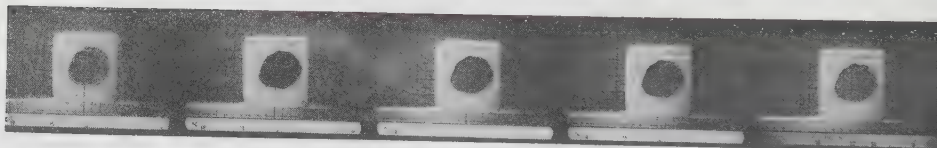
Dies ist kein Einfluß des Wismutoxides in der Keramik, da als Blindprobe auch chemisch reines Bariumtitanat gefahren wurde. Bei 1160°C erkennt man ein Fließen und eine Spreitung der Metallschicht. Oberhalb 1170°C schmilzt die geschlossene Metallfläche auf und es bilden sich spontan kugelartige Gebilde. (Auf Bild Nr. 14 nicht zu erkennen)

Heizt man nicht bis zur Kugelbildung auf, sondern kühlt vorher wieder ab, bleibt die Schicht metallisch glänzend bis 720°C - 740°C . Dann wird sie spontan schwarz.

D.h. in diesem Temperaturbereich bildet sich aus dem Metall wieder Oxid, welches bis zum vollständigen Erkalten beständig bleibt.

Bild Nr.14

Palladiummetallisierte, wismuthaltige Bariumtitanatmasse
im Erhitzungsmikroskop, bei verschiedenen Temperaturen.
Beobachtung des Sinterverhaltens im Strichraster.
(rechteckiger, heller Sinterkörper) und des Farbwechsels
der Metallisierung (runde Form)



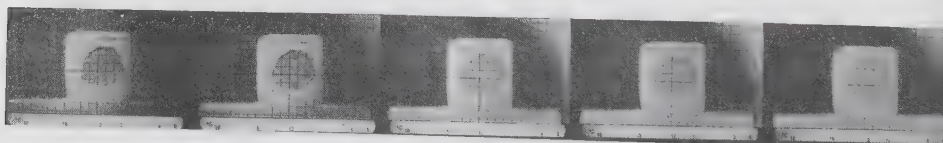
$T=25^{\circ}\text{C}$

$T=500^{\circ}\text{C}$

$T=600^{\circ}\text{C}$

$T=700^{\circ}\text{C}$

$T=800^{\circ}\text{C}$



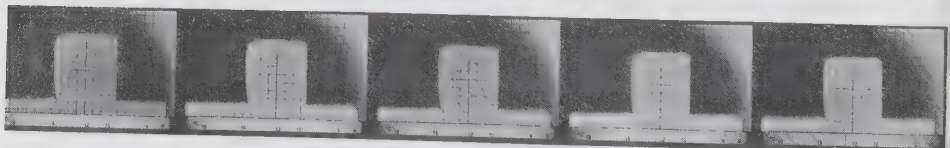
$T=900^{\circ}\text{C}$

$T=1000^{\circ}\text{C}$

$T=1100^{\circ}\text{C}$

$T=1130^{\circ}\text{C}$

$T=1150^{\circ}\text{C}$



$T=1170^{\circ}\text{C}$

$T=1200^{\circ}\text{C}$

$T=1220^{\circ}\text{C}$

$T=1240^{\circ}\text{C}$

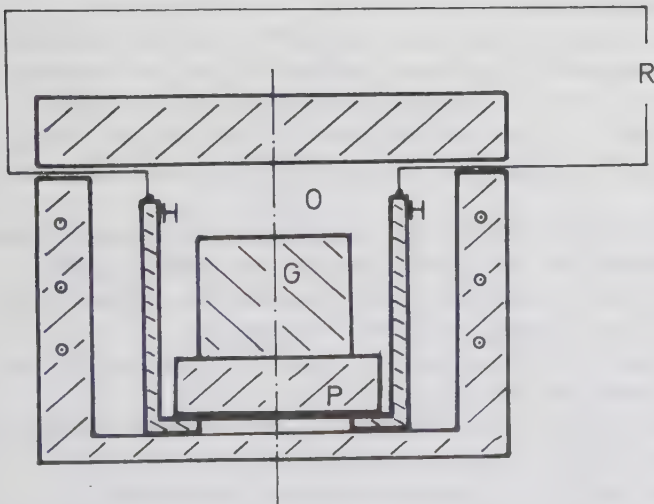
$T=1260^{\circ}\text{C}$

Betrachtet man den hellen Sinterkörper in der Rasterung (Bild Nr. 14) so erkennt man, daß er oberhalb 1130°C stark sintert.

3.5,2 Messung des Flächenwiderstandes

Um die Umwandlung und Kugelbildung der Metallisierung elektrisch zu verfolgen, wurde eine Apparatur gebaut, die es gestattet, während des Brennvorganges den Flächenwiderstand der Metallisierung an den Proben zu messen.

Dazu wurde auf einen grünen Preßling eine Palladiumleitbahn aufgebracht, die an den Enden mit Platinpaste und Platin-drähten kontaktiert wurde.



Apparatur zur Widerstandsmessung (schematisch)

Heizofen zur Messung des Flächenwiderstandes der Metallisierung in Abhängigkeit von der Temperatur.

R = Meßbrücke zur Messung des Flächenwiderstandes

O = Ofenraum

P = Probe: wismuthaltiger Bariumtitanatpreßling, auf der Unterseite palladiummetallisiert

G = Gewicht

H = Probenhalterung (aus Platin)

Die Tablette wurde mit der Metallisierungsschicht nach unten in den Ofenraum gelegt und mit einem Gewicht belastet so, daß die Kontaktierung während des Brennvorganges gewährleistet wurde.

In einer ersten Versuchsreihe wurde bis 1200°C hochgeheizt. Das heißt es wurde über den Temperaturbereich der Kugelbildung aufgeheizt, der, wie im Erhitzungsmikroskop zu beobachten, zwischen 1150°C und 1170°C liegt.

Die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes von der Temperatur ist in Diagramm Nr.6, S.31 zu sehen.

Wie man aus dem Diagramm erkennen kann, ist die Paste vor dem Brennen nichtleitend. Der Widerstand ist größer 10^8 Ohm. Dies bedeutet, daß die Palladiumteilchen, die im Lösungsmittel als Dispersion vorliegen, keine Verbindung miteinander haben. Sie sind durch das nichtleitende Lösungsmittel voneinander getrennt.

Mit zunehmender Temperatur (bis 300°C) verflüchtigt sich das Lösungsmittel. Die Metallschuppen legen sich aneinander und es bilden sich mehr und mehr leitende Strombahnen bis die Fläche als Ganzes leitet. Dabei fällt der Widerstand im Bereich zwischen 300°C und 400°C auf etwa 3 Ohm.

Oberhalb 400°C beginnt das metallische Palladium langsam zu oxidieren und in halbleitendes Palladiumoxid überzugehen. (der Widerstand steigt bis 800°C auf etwa 49 Ohm) Oberhalb 820°C kehrt sich der Vorgang um.

Palladiumoxid wird instabil und wandelt sich spontan in metallisches Palladium um.

Zwischen 1100°C und 1150°C erkennt man deutlich den Vorgang des Fließens und Spreitens, da der Widerstand von 2.3 Ohm, bei 1150°C kurzzeitig auf 2 Ohm absinkt.

Oberhalb dieser Temperatur schmilzt die Metallisierungsschicht auf, es bilden sich Kugeln und der Widerstand steigt über die Meßgrenze von 10^8 Ohm.

Diagramm Nr. 6 : Die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes
der Metallisierung von der Temperatur.
Metallisierung: Palladium
Metallisierungsträger: wismuthaltige Bariumtitanatmasse

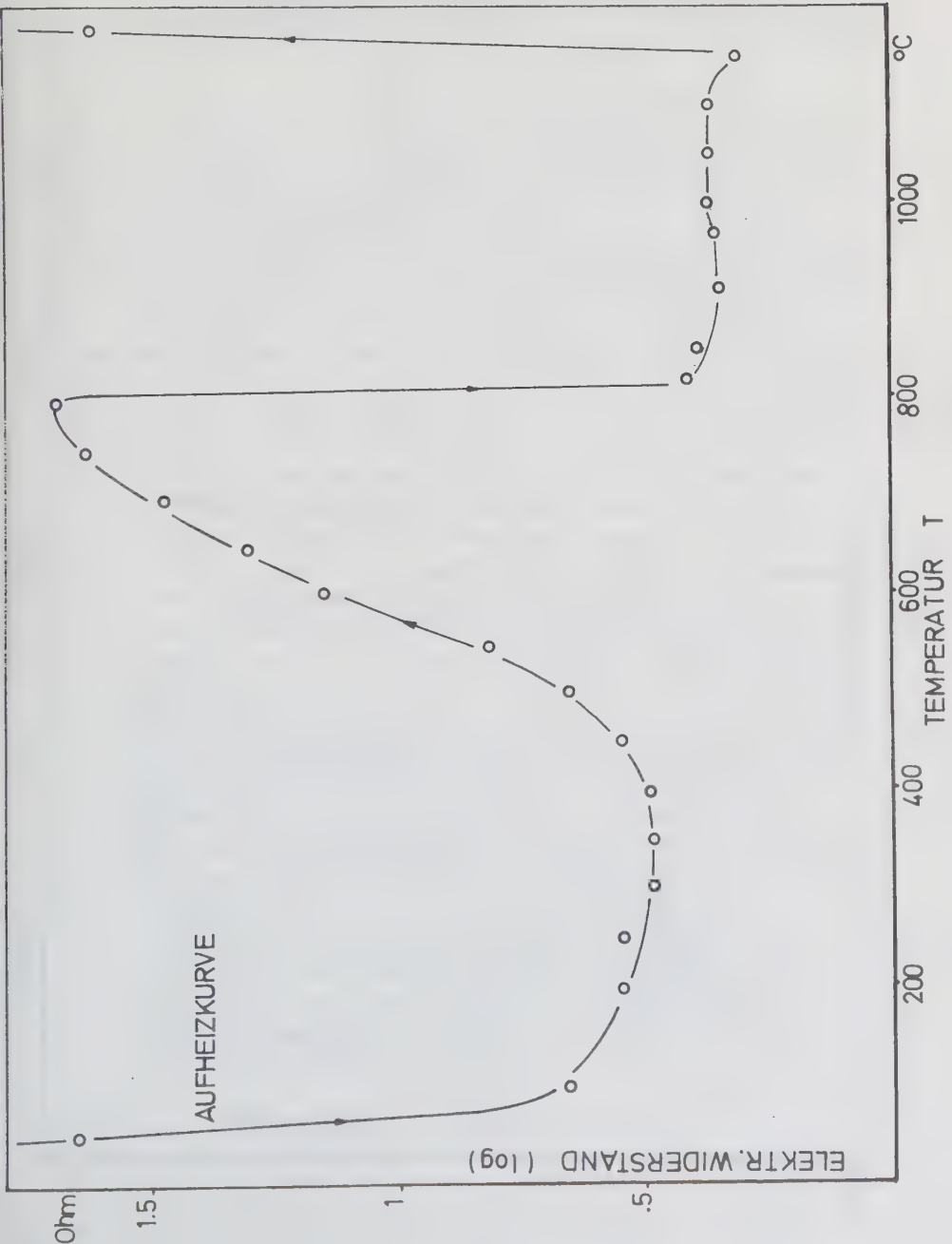
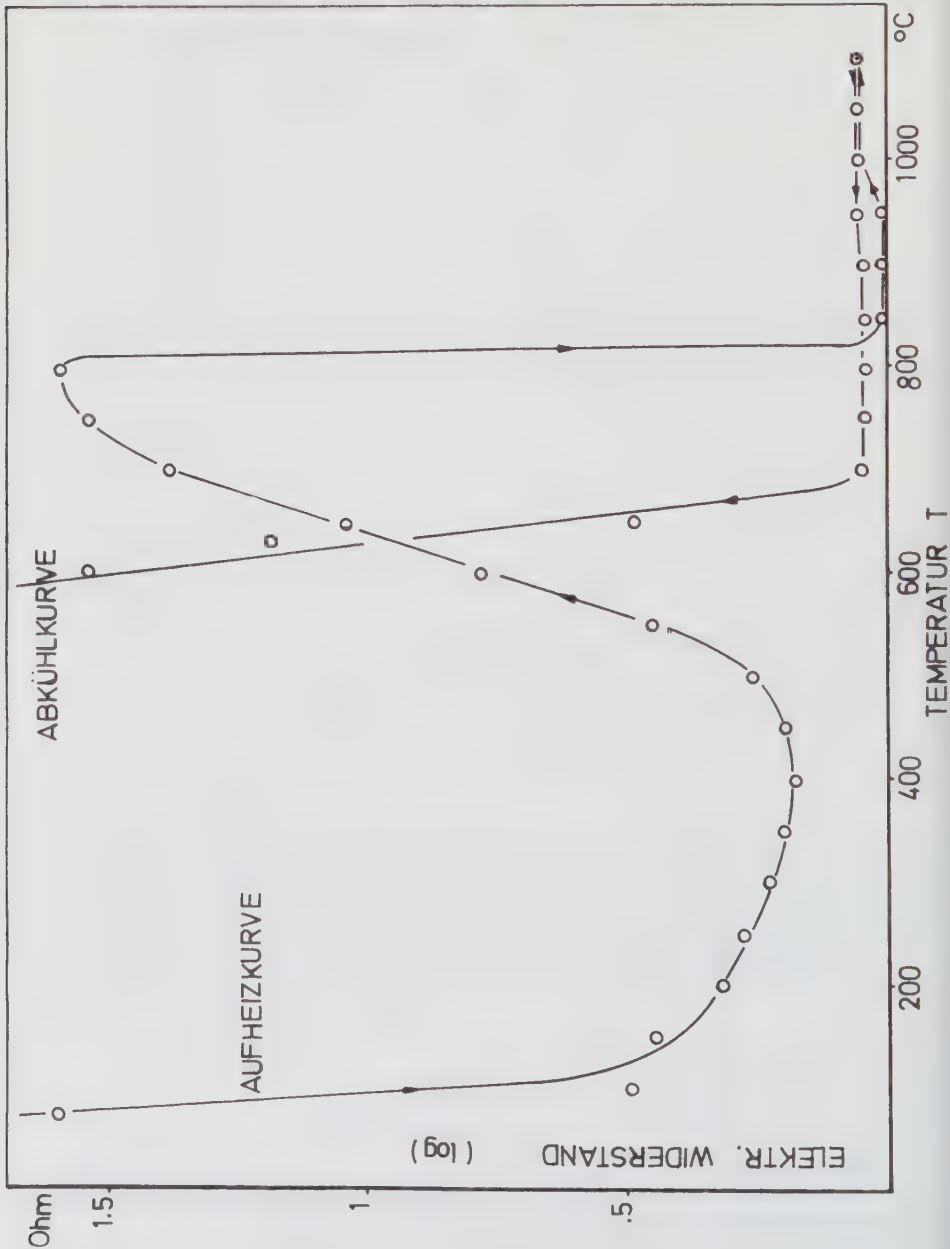


Diagramm Nr.7: Die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes der
Metallisierung von der Temperatur.
Erhitzung bis 1150°C und anschließende Abkühlung.
Metallisierung: Palladium
Metallisierungsträger: wismuthaltige Bariumtitanatmasse



Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde nicht bis zur Kugelbildung aufgeheizt, sondern bei 1100 °C wieder abgekühlt, um den Mechanismus während der Abkühlphase zu erfassen. Die Abhängigkeit des Flächenwiderstandes der Metallisierung von der Temperatur zeigt Diagramm Nr.7, S.32.

Die Aufheizkurve deckt sich im wesentlichen mit Diagramm Nr.6. Jedoch wurde nur bis 1100 °C geheizt und dann wieder abgekühlt. Man erkennt bei der Abkühlkurve, daß die Metallisierung bis etwa 700 °C metallisch bleibt. (der Widerstand ist konstant niedrig)

Unterhalb von 700 °C beginnt eine Oxidation der Metallisierung. Der Widerstand steigt sehr schnell an, um bei weiterer Abkühlung über die Meßgrenze von 10^8 Ohm zu steigen.

3.5.3 Abschreckversuche

Um die einzelnen Reaktionsschritte analytisch erfassen zu können, wurden palladiummetallisierte wismuthaltige Bariumtitanatpreßlinge aufgeheizt, eine Stunde gehalten und im strömenden Stickstoffgas abgeschreckt. So wurde der jeweilige Reaktionszustand eingefroren.

Die verschiedenen Aufheiztemperaturen betragen: 770 °C ; 820 °C; 870 °C; 920 °C; 1020 °C; 1070 °C; 1120 °C und 1170 °C.

Die abgeschreckten Proben wurden im REM optisch untersucht. Außerdem wurden von der Metallisierung Mikroanalysen nach EDAX vorgenommen.

Ergebnis der Mikroanalysen siehe Diagramm Nr.8, S.37.

Es zeigt die Abhängigkeit des Wismutgehaltes der Metallisierung von der Brenntemperatur.

Diskussion der optischen Untersuchung im REM

Bei 770 °C liegen die Palladiummetallplättchen noch unverformt auf- bzw. nebeneinander. (siehe Bild Nr.15)

Bei der Mikroanalyse konnte noch kein Wismut gefunden werden.

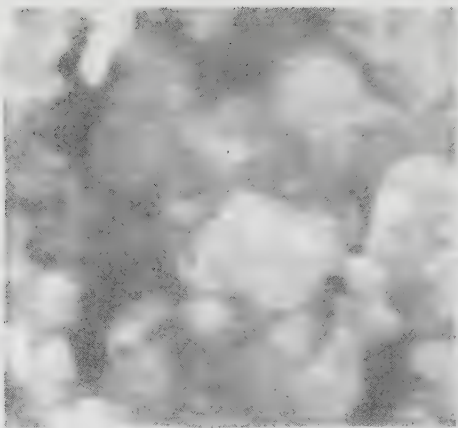


Bild Nr.15

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik.
Bei 770 °C in Stickstoff
abgeschreckt.
Sinterzeit: 1 Stunde

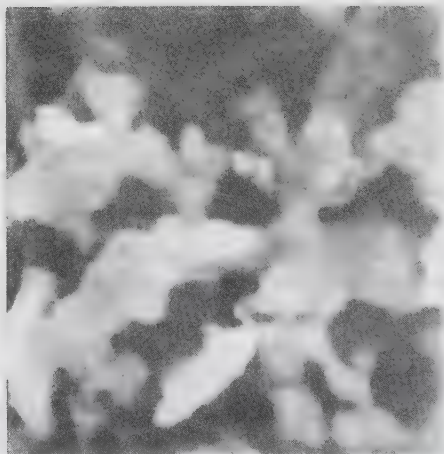


Bild Nr.16

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger Ba-
riumtitanatkeramik.
Bei 820 °C in Stickstoff
abgeschreckt.
Sinterzeit 1 Stunde

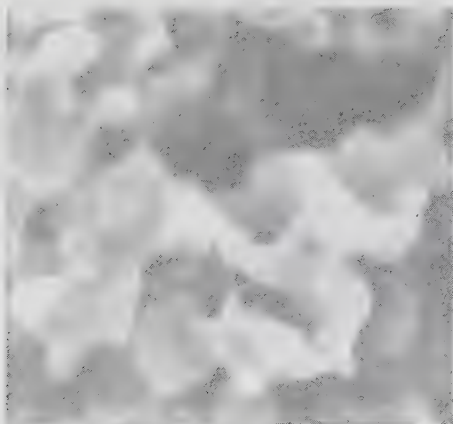


Bild Nr.17

Palladiummetallisierung auf wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik bei 870°C in Stickstoff abgeschreckt.

Sinterzeit 1 Stunde

10μ

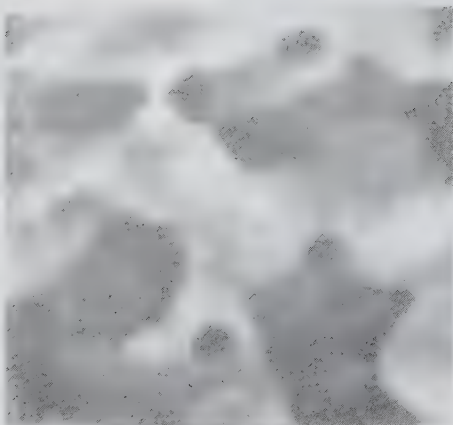


Bild Nr.18

Palladiummetallisierung auf wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik bei 920°C in Stickstoff abgeschreckt.

Sinterzeit: 1 Stunde

10μ

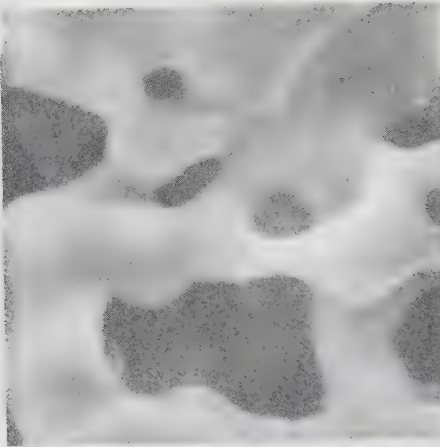


Bild Nr.19

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik

bei 970°C in Stickstoff
abgeschreckt

Sinterzeit: 1 Stunde

10μ

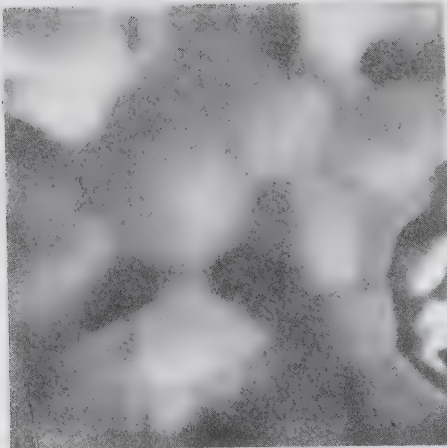


Bild Nr.20

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik

bei 1020°C in Stickstoff
abgeschreckt

Sinterzeit: 1 Stunde

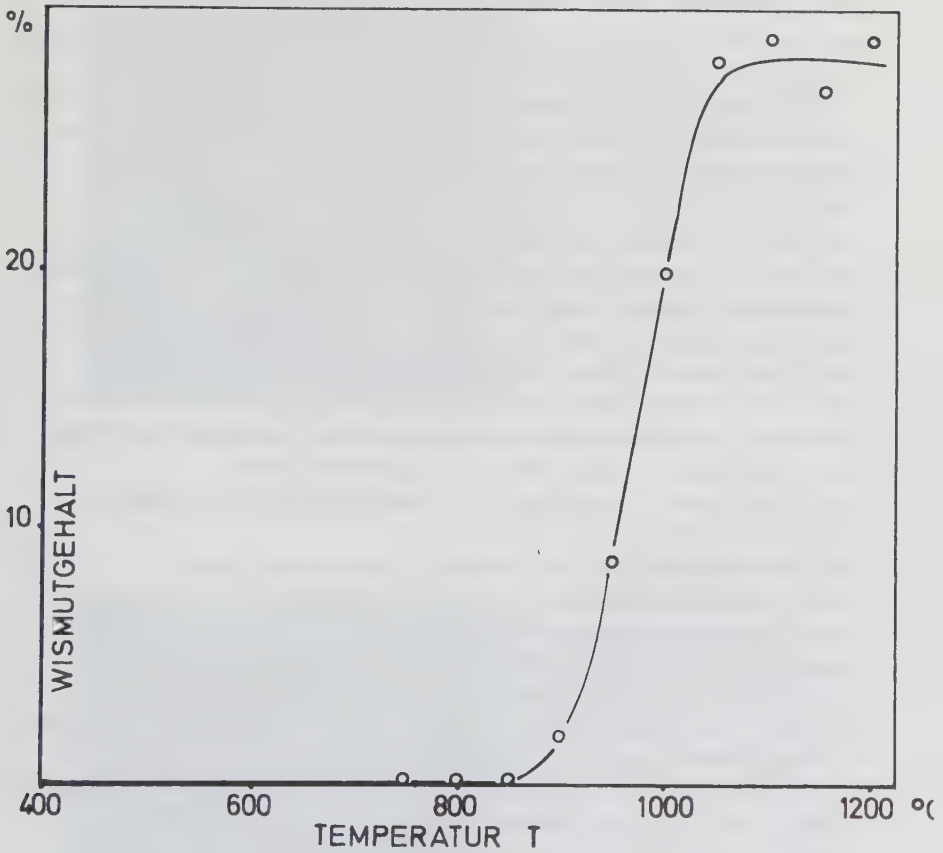
10μ

Diagramm Nr. 8

Die Abhängigkeit des Wismutgehaltes der Metallisierung
von der Brenntemperatur.

Metallisierungsträger: wismuthaltiges Bariumtitanat

Sinterzeit: 1 Stunde



Jedoch bereits bei 820 °C geht eine Veränderung vor. Die Plättchen wurden dicker und sinterten etwas zusammen.
(siehe Bild Nr. 16) Es wurde kein Wismut entdeckt.

Bei 870 °C schreitet der Sintervorgang der Metallisierung fort. Sie schrumpft etwas. (siehe Bild Nr. 17)
Der Wismutgehalt war immer noch nicht meßbar klein.

Zwischen 870 °C und 920 °C findet eine entscheidende Veränderung statt. Die Partikel wachsen zu größeren Gebilden zusammen. Es entstehen bereits runde Poren und Verbindungskehlen, die den Sinterprozeß kennzeichnen. In diesem Temperaturbereich konnte zum ersten Male Wismut in der Metallisierung identifiziert werden. (siehe Bild Nr. 18)

Bis 970 °C nehmen die Gebilde an Größe zu. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Metallklumpen werden dicker, die Löcher dazwischen kleiner. Man kann deutlich das Netz der früheren Einzelpartikel erkennen.

Der Wismutgehalt liegt höher als bei 920 °C.

Bis 1020 °C schrumpfen die Poren weiter. Es ist deutlich zu erkennen, daß die räumlichen Verbindungen zwischen den Metallgebilden sich in einer Ebene konzentriert haben.

D.h. aus einer räumlichen Vernetzung wurde eine flächige.
(Bild Nr. 20)

Der Wismutgehalt der Legierung ist stark gestiegen.

(Siehe Diagramm Nr. 8).

Das Verhältnis Pd/Bi beträgt ungefähr 4 : 1, d.h. es sind ungefähr 20 % Bi enthalten.

Bis 1070 °C sind viele Poren verschwunden oder kleiner geworden. Während die " Metallkörner " sichtbar gewachsen sind.
(Vergleiche Bild Nr. 21 mit Bild Nr. 19)

Es bildet sich eine flache Metallisierungsschicht. Der Wismutgehalt der Legierung beträgt etwa 28 %.



Bild Nr.21

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik
bei 1070°C in Stickstoff
abgeschreckt
Sinterzeit: 1 Stunde

[10 μ

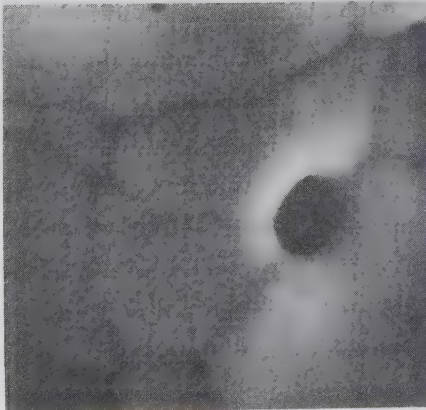


Bild Nr.22

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik
bei 1120°C in Stickstoff
abgeschreckt
Sinterzeit: 1 Stunde

[10 μ

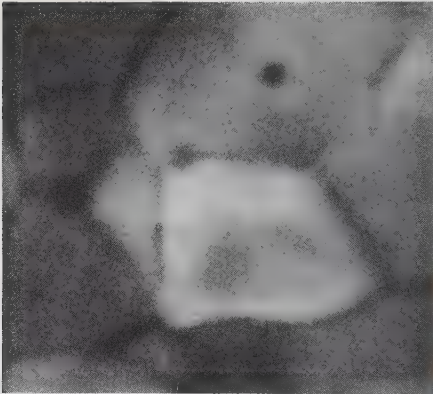


Bild Nr.23

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik
bei 1145°C in Stickstoff
abgeschreckt
Sinterzeit: 1 Stunde

[10 μ

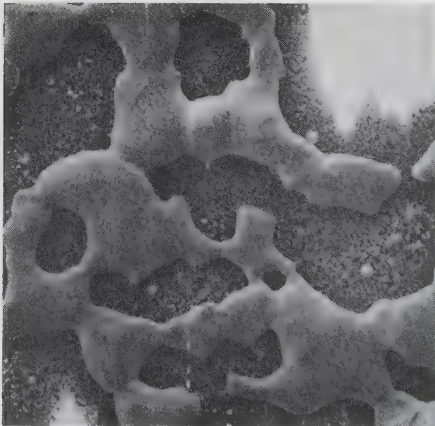


Bild Nr.24

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik
bei 1175°C in Stickstoff
abgeschreckt
Sinterzeit: 1 Stunde

[500 μ

Bild Nr.22 zeigt,daß bei 1120 °C der Sinterprozeß weiter fortgeschritten ist.

Es wurden ungefähr 30% Wismut gefunden.

Bei 1145 °C ist die Keramik fast vollständig von der Metallisierung bedeckt. (Bild Nr.23) Nur kleinste Poren sind noch vorhanden.Es ist deutlich erkennbar,daß es sowohl Poren an den Korngrenzen,als auch Poren innerhalb der Körner gibt;wobei die letzteren deutlich kleiner und schneller gewchrumpft sind.Hier lassen sich Parallelen zu dem Sinterverhalten verschiedener Keramikarten ziehen. Der Wismutgehalt wurde zu 28% bestimmt.

Im Bereich zwischen 1145 und 1175 °C wurde die Liquidustemperatur überschritten. Die Metallisierung zog sich zu großen Klumpen zusammen(siehe Bild Nr.24),welche bei noch höheren Temperaturen zu Kugeln zusammenlaufen.

Die hier gemachten Beobachtungen,die elektrischen Widerstandsmessungen und erhitungsmikroskopischen Beobachtungen lassen sich ideal kombinieren,zu der im folgenden diskutierten Theorie,über einen möglichen Reaktionsablauf.

Die Mikroanalysen der Metallisierungen ergeben,daß oberhalb etwa 850 °C Wismut in den Palladiummetallisierungen auftritt.(siehe Diagramm Nr.8,S.37). Der Wismutgehalt steigt dann stetig bis etwa 1100 °C an um dann wieder etwas abzufallen.Das stetige Ansteigen deutet auf einen Diffusionsvorgang hin.

Betrachtet man Diagramm Nr.7(S.31),so erkennt man,daß in der Aufheizkurve die Widerstandswerte zwischen 900 und 1000 °C etwas ansteigen.Dies kann als Effekt des eindiffundierenden und legierenden Wismuts aus der Keramik gedeutet werden,da Wismut eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit als Palladium und eine Legierung eine geringere Leitfähigkeit als das reine Metall hat.

(Der Effekt ist geringer auch in Diagramm Nr.6 zu sehen)
D.h.es bildet sich eine Pd-Bi-Legierung mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als reines Palladium.Sie schmilzt oberhalb von 1150 °C auf.Da die Schmelze die Keramik jedoch nicht benetzt,bilden sich isolierte Kugeln und die Metallisierungsschicht geht verloren.Dies kommt auch in der Leitfähigkeitsmessung in Diagramm Nr.7 im Verhalten

der Aufheizkurve, oberhalb 1150°C , zum Ausdruck. Das Verhalten der Abkühlkurve läßt sich ebenfalls durch diese Theorie erklären.

Würde eine reine Palladiummetallisierung während des Abkühlens vorliegen, so würde beim Abkühlvorgang das Palladiummetall ebenfalls oxidieren und die Leitfähigkeit etwas abnehmen. Jedoch würde eine Restleitfähigkeit verbleiben, da PdO halbleitend ist. (Dies wurde experimentell auf einem Bariumtitanatträger ohne Wismutzusatz nachgewiesen) Beim Abkühlvorgang der Palladiummetallisierung auf wismuthaltiger Keramik steigt der Widerstand nach Diagramm 7 über die Meßgrenze von 10^8 Ohm.D.h., das Oxid der Pd-Bi-Legierung ist nichtleitend.

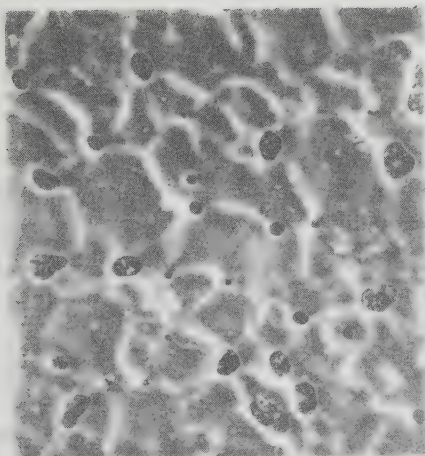
Um den Ablauf der Kugelbildung noch exakter studieren zu können, wurde der üblicherweise störende Wärmegradient eines Ofens benutzt, um eine Temperaturdifferenz von wenigen Grad Celcius zu erhalten.

Der Temperaturgradient des Brennraumes wurde auf ein Grad Celcius genau vermessen. Dann wurden drei palladiummetallisierte wismuthaltige Bariumtitanatproben so eingelegt, daß eine Temperaturdifferenz von 10°C bestand. Der Ofen wurde so geregelt, daß eine Maximaltemperatur von 1160°C vorlag.

Nach dem Brand (1 Stunde) wurden die Proben in Stickstoff abgeschreckt und im REM untersucht. Es ergaben sich die Bilder Nr. 25, 26, 27.

Die Probe in Bild Nr. 25 lag in der kältesten Zone. Man erkennt eine relativ intakte Metallisierungsschicht, die vielleicht gerade schon etwas in Auflösung begriffen ist. Die Probe in Bild Nr. 27 lag an der heißesten Stelle. Die Metallisierung ist zu Klumpen zusammengeschmolzen, die sich bereits zu Kugeln zu formen beginnen. Zum anderen sind auch schon fertige Kugeln vorhanden.

Das bedeutet, daß die Schmelztemperatur der Legierung zwischen 1150 und 1160°C zu finden ist.



Bilder Nr.25,26,27

Palladiummetallisierung
auf wismuthaltiger
Bariumtitanatkeramik in
einem Temperaturgradienten
Sinterzeit: 1 Stunde

Bild Nr.25
Brenntemperatur: 1150°C

100μ

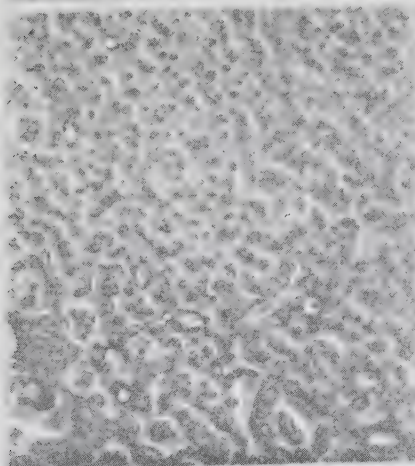


Bild Nr.26
Brenntemperatur: 1155°C

500μ

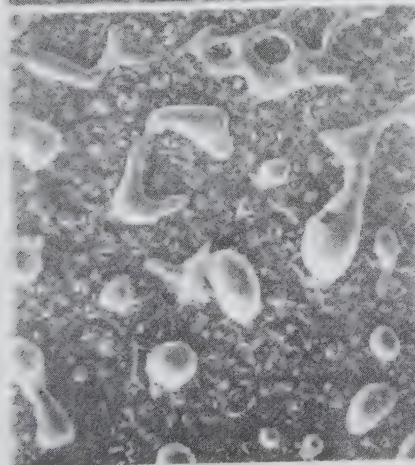


Bild Nr.27
Brenntemperatur: 1160°C

500μ

3.5.4 Röntgenographische Untersuchungen

3.5.4.1 Der Metallisierung

Wie aus Kapitel 3.1 bekannt ist, bildet sich während des Brennprozesses metallisches Wismut, welches mit der Palladium-metallisierung eine Legierung bildet.

Um abzugrenzen, ob es sich nur um eine reine Legierung, nicht aber um eine Wismut-Palladiumverbindung handelt, wurden Röntgenuntersuchungen nach dem Diffraktometerverfahren durchgeführt.

Eine Mischung aus Kondensatormasse und Pd-Paste (Masse/Pd = 2/1 Gew %) die bei 400, 800, 1150 und 1350 °C gebrannt wurde, kam zum Vergleich mit den Diffraktometerdiagrammen der beiden Ausgangskomponenten, die ebenfalls bei diesen Temperaturen gebrannt wurden.

Dabei konnten keine neuen Linien entdeckt werden. Man kann daraus schließen, daß sich im Rahmen der Meßempfindlichkeit keine Palladium-Wismutverbindung gebildet hat, sondern eine Legierung vorliegt.

Dies wird auch durch Linienverschiebungen der PdO-Linien bekräftigt, denn die vorliegende Gitteränderung des Palladium-oxids wird sehr wahrscheinlich durch das einlegierte Wismut verursacht.

3.5.4.2 Der Masse

Vergleicht man die Röntgenanalyse der Masse, bei den verschiedenen Temperaturen gebrannt, untereinander, so stellt man fest, daß sich die Phasenzusammensetzung im oben genannten Temperaturbereich nicht ändert. D.h. die Bildung des metallischen Wismuts wird nicht durch eine Phasenänderung in der Keramik katalysiert. Dies wird auch durch spätere DTA- und DTG-Analysen bestätigt. (siehe Kap. 4)

Um auszuschalten, daß eine, während der Aufheizphase auftretende Phasenänderung, im Zuge der langsamen Abkühlung wieder rückgängig gemacht wird, wurde in zwei Meßreihen die Keramikmasse, im Bereich von 750°C bis 1150°C (in 50°C - Schritten), in Luft und in N_2 -bzw. CO_2 -Atmosphäre abgeschreckt, so daß der jeweilige Zustand eingefroren wurde.

Bei anschließenden Diffraktometeranalysen konnte ebenfalls keine Veränderung in der Keramik festgestellt werden.

3.6 Änderung des Brennprogrammes

Da eine Kugelbildung der Metallisierungsschicht bei etwa 1160°C eintritt und die Legierung durch Oxidation während der Abkühlphase nichtleitend wird, mußten die Brennbedingungen geändert werden. Außerdem wurde der Masse noch 1 % Wismutoxid zugemischt, um den Sinterprozeß bei niedrigen Temperaturen zu forcieren.

Wie nach Kap. 2.2.1 wurden aus der Masse Tabletten gepreßt und beiderseits so mit Palladiumpaste metallisiert, daß ein Kondensator mit Schutzelektrode entstand.

Diese Grünlinge wurden dann getrocknet und in einer Halterung stehend bei 1150°C gebrannt. Die Sinterzeiten wurden variiert. Sie betragen 0,5, 1, 2, 3 und 4 Stunden. So war es möglich die Abhängigkeit der dielektrischen Werte von der Sinterzeit zu untersuchen.

Nach dem Sinterprozeß wurden die Proben nach der jeweiligen Sinterzeit bei 1150°C aus dem Ofenraum entnommen und in einer Halterung unter strömendem Stickstoff abgekühlt, um eine Oxidation der Metallisierung zu vermeiden. Die Führung des Gasstromes war so konstruiert worden, daß die Tabletten von der Seite her angeblasen wurden und die Metallisierung nicht mit dem Luftsauerstoff in Berührung kam. Diese Art der Abkühlung ist der in einem Ofenrohr unter Zuführung von Stickstoff im Überdruck vorzuziehen, da dort die Atmosphäre nur unter größten Anstrengungen vollständig vom Sauerstoff freizuhalten ist.

3.7 Dielektrische Messungen

Das oben beschriebene Brennprogramm gestattet es, eine fehlerfreie und lötbare Metallisierung zu erhalten, die es erlaubt, dielektrische Messungen an einem Formkörper durchzuführen.

Dabei ist es wichtig, die Metallisierungsschicht relativ dünn und flexibel zu halten.

Wird sie zu dick, so hebt sie sich auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten von der Keramik ab.

Diagramm Nr. 9 zeigt die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ , Diagramm Nr. 10 die des dielektrischen Verlustes $\tan \delta$ von der Haltezeit des Sinterprozesses.

Die Messungen erfolgten an scheibenförmigen Kondensatoren mit Schutzelektrode auf einer automatischen Meßbrücke bei Zimmertemperatur.

Sie wurden mit Wechselstrom und einer Frequenz von 1 kHz durchgeführt.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, steigt die Dielektrizitätskonstante ϵ bis zu einer Sinterzeit von zwei Stunden an, durchläuft ein Maximum, um dann wieder abzufallen.

Der dielektrische Verlust $\tan \delta$ verläuft in etwa gegenphasig. Dies ist so zu deuten, daß bis zu zwei Stunden Sinterzeit das Porenvolumen stark absinkt, wodurch ϵ ansteigt und $\tan \delta$ fällt.

Dann setzt eine Kornvergrößerung ein. Dies bewirkt eine Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften obwohl das Porenvolumen noch weiterhin abnimmt, jedoch nicht mehr in so starkem Maße.

Zur vollständigen Beschreibung des Kondensators wurde die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur bei der optimalen Sinterzeit von 2 Stunden gemessen.

Die Kapazitätsmessung erfolgte in einem geerdeten Kupferbehälter im Bereich von -70°C bis $+150^{\circ}\text{C}$. Die Temperaturmessung erfolgte direkt an der Probe.

Diagramm Nr. 11 zeigt die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Temperatur.

Diagramm Nr.9

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ von der Sinterzeit.

Probe: Scheibenkondensator aus wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik, palladiummetallisiert.

Brenntemperatur: 1150 °C

unter Stickstoff abgekühlt

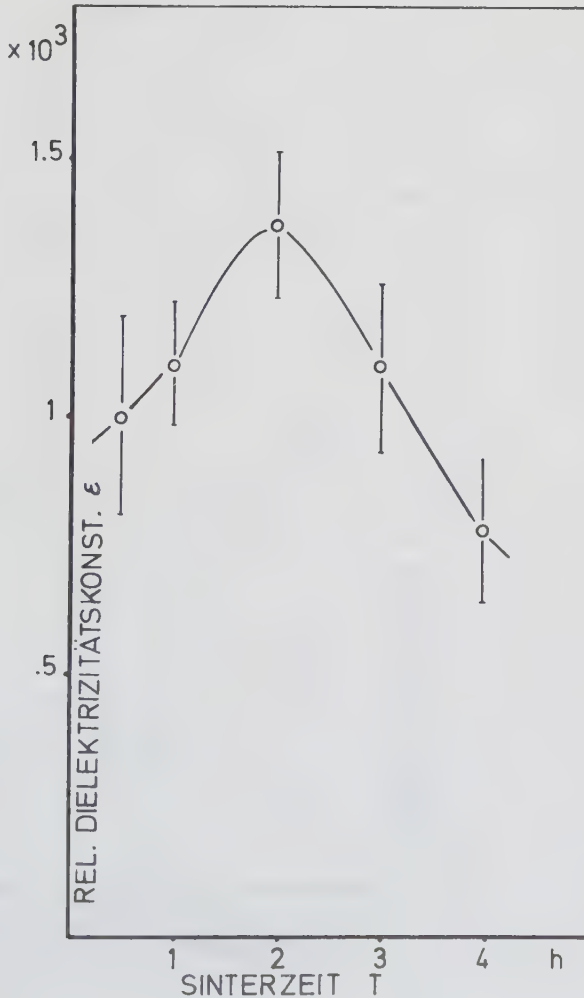


Diagramm Nr.10

Die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustes $\tan \delta$ von der Sinterzeit.

Probe: Scheibenkondensator aus wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik, palladiummetallisiert.

Brenntemperatur: 1150 °C
unter Stickstoff abgekühlt

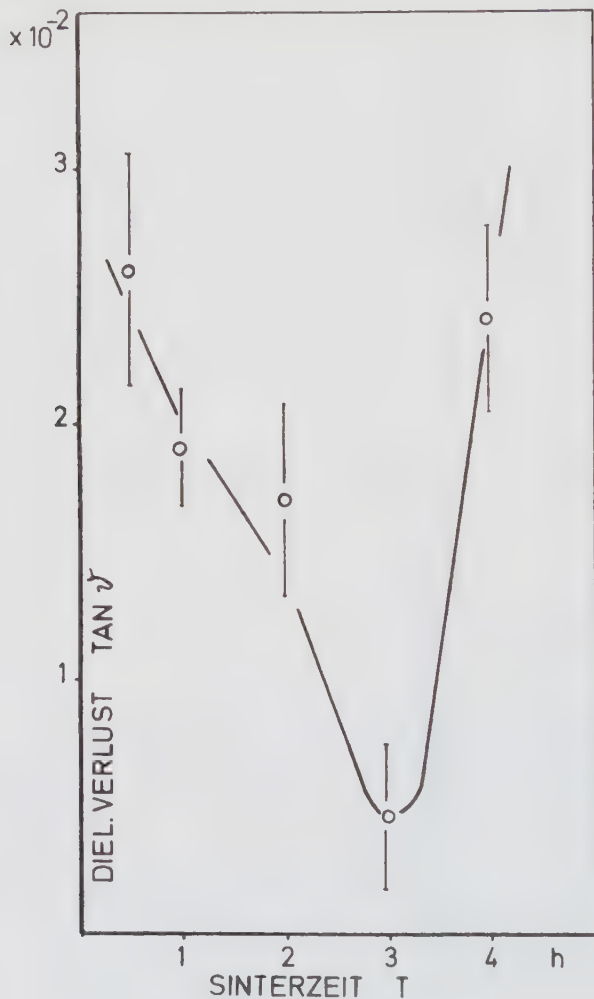
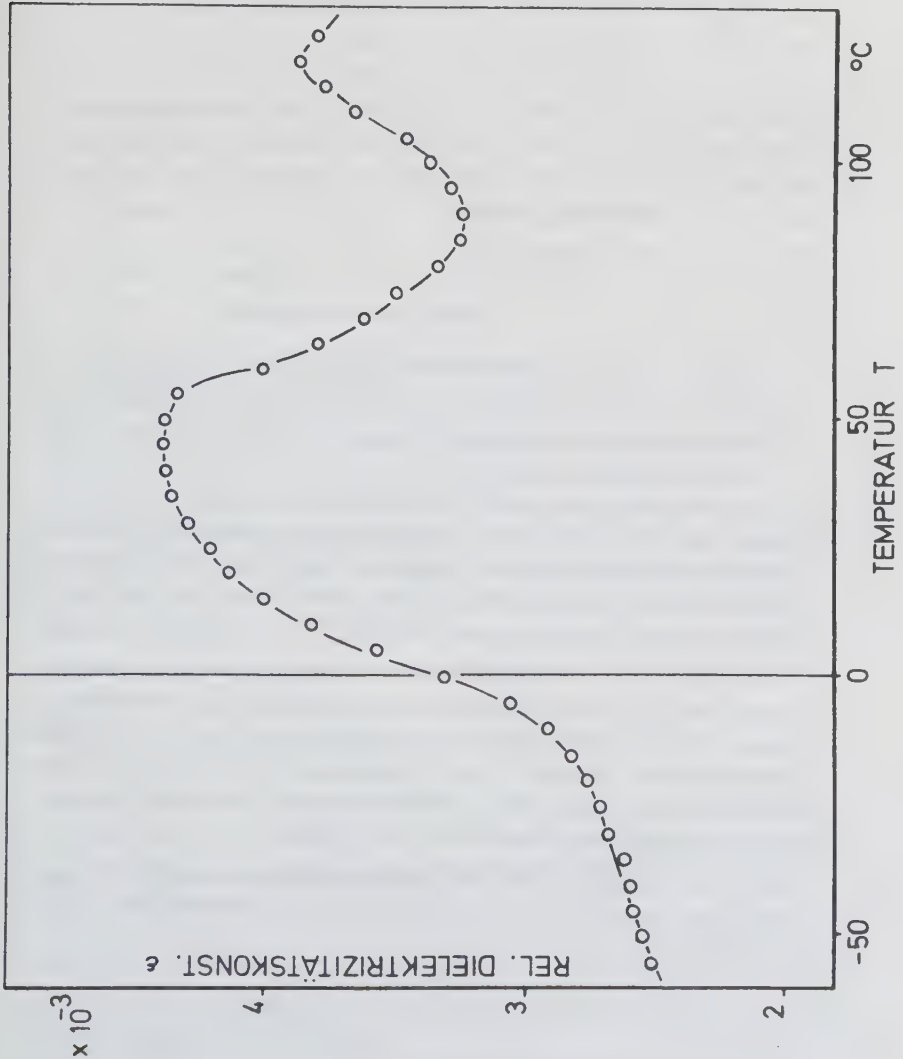


Diagramm Nr.11

Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten von der Temperatur.

Probe: Scheibenkondensator aus wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik, palladiummetallisiert.

Brennbedingungen: 2 Stunden bei 1150 °C
unter Stickstoff abgekühlt



4. Theoretische Betrachtungen und Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse kann als gesichert gelten, daß aus der wismuthaltigen Keramik metallisches Wismut in die Palladiummetallisierung einlagert.

Es wird vermutet, daß Wismut nach folgender Gleichung gebildet wird:



wobei das gebildete Palladiumoxid bei der hohen Brenntemperatur (1150 °C) nach Gleichung (2) wieder in metallisches Palladium zerfällt und als Reaktionspartner für Wismutoxid wieder zur Verfügung steht.



Diese Gleichung wird experimentell bestätigt:

1. Durch die Leitfähigkeitsmessung der Palladiummetallisierung während des Aufheizens (siehe Diagramm Nr.6, S.31)

2. Durch Analysen nach den Methoden der DTA und DTG
(siehe Bild Nr.33, S.53)

Bei diesen Analysen wurde das Palladiumpulver in einer Netzschanlage (Typ 429, Simultan Thermoanalyse; Y-Proben-träger aus Aluminiumoxid) während des Aufheizens untersucht. (es handelte sich um das gleiche Pulver, das in der verwendeten Metallpaste enthalten ist)

Betrachtet man die DTG-Kurve, so kann man erkennen, daß bis etwa 780 °C das Gewicht der Probe zunimmt, d.h. es wird Sauerstoff aufgenommen. Das metallische Palladium verwandelt sich in Oxid. Oberhalb 800 °C wird plötzlich sehr viel Gewicht abgegeben. Das Oxid zerfällt wieder in metallisches Palladium und Sauerstoff, der entweicht.

D.h. beide experimentellen Untersuchungsmethoden erbringen übereinstimmend das gleiche Ergebnis und bestätigen Gleichung (2).

Um auszuschließen, daß Wismut nicht durch eine andere, vom Palladium unabhängige Reaktion entsteht, wurden neben den Röntgenanalysen (vergl. Kap.3.5.4 , S.44, sie erbrachten keine Hinweise), nochmals DTA-und DTG-Untersuchungen durchgeführt:

1. Von der keramischen Masse (siehe Bild Nr.28)
2. Von den wismuthaltigen Bestandteilen der Masse
3. Von den wismuthaltigen Verbindungen, im Kontakt mit den übrigen Masseanteilen. Es wurden nach Kap.3.4, S.26 Mischungen hergestellt, die nur jeweils eine wismuthaltige Komponente enthielten und auf mögliche Reaktionen untersucht. Die Ergebnisse zeigen Bilder Nr. 29 mit 31.

Es konnten keine Reaktionen gefunden werden, so daß als gesichert angenommen werden muß, daß metallisches Wismut nur auf Grund einer Reaktion des Palladiums mit der wismuthaltigen Keramik gebildet werden kann.

Die Reaktion nach Gleichung Nr.1 wurde ebenfalls nach den Methoden der DTA und DTG untersucht. Es wurden an reinem Wismutoxid , an Palladiumpulver und an einem Gemisch von beiden ($\text{Pd/Bi} = 2/1 \text{ Gew.}\%$) gravimetrische (DTG) bzw. kalorimetrische (DTA) Messungen vorgenommen, um Vergleiche zwecks einer Reaktion von Wismutoxid mit Palladium anstellen zu können. Da eine katalysierte Reaktion vorliegt, mußte von vorneherein erwartet werden, daß große Effekte nicht auftreten werden.

Ergebnisse der Untersuchung: Bilder Nr. 32 mit 34

Diskussion der Untersuchung

Nach Kap.3.5.3, Diagramm Nr.8, S.37 bildet sich im Bereich von 800 - 1000 °C metallisches Wismut und legiert mit der Palladiummetallisierung. Dies bedeutet, daß in diesem Temperaturbereich eine Reaktionsenthalpie nach Gleichung (1) und eine Legierungsenthalpie auftreten sollte.

Vergleicht man nun Bild Nr.34 mit Bild Nr.33 , so erkennt man bei genau 850 °C einen exothermen Vorgang; außerdem wird oberhalb dieser Temperatur, bis etwa 1150 °C mehr Energie frei, da die DTA-Kurve im Verhältnis zur Nulllinie deutlich oberhalb der im Bild Nr. 33 gezeigten DTA-Kurve liegt.

Dieser Effekt, welcher der Reaktionsenthalpie nach Gleichung (1) zuzuschreiben ist, ist nicht besonders groß (katalytische Reaktion).

Oberhalb etwa 950 °C (die Wismutkonzentration der Legierung steigt nach Diagramm Nr. 8, S. 37 sehr stark an) beginnt ein sehr deutlicher exothermer Vorgang, der bei etwa 1110 °C abgeschlossen ist. Er ist deshalb sehr wahrscheinlich der Legierungsenthalpie zuzuschreiben.

Diagramm Nr. 8 bestätigt diese kalorimetrischen Effekte, da oberhalb etwa 1100 °C die Konzentration des Wismuts konstant bleibt. D.h. durch den Reaktionsstopp legiert kein neu gebildetes Wismut mehr ein und die Energieabgabe klingt aus.

Bild Nr. 37 zeigt die DTA-Kurven von Bild Nr. 33 und Bild Nr. 34 übereinanderprojiziert, um so die Effekte zu verdeutlichen.

Der gestrichelte Bereich ist der Reaktionsenthalpie nach Gleichung (1) und der Legierungsenthalpie (Bi-Pd-Legierung) zuzuordnen.

D.h. die DTA-Analysen fügen sich zu den anderen experimentellen Untersuchungen reibungslos ein und erhärten die Reaktionstheorie.

Bild Nr.28

DTA-,DTG-Messungen an der keramischen Masse
(Zusammensetzung siehe Kap. 2.1)

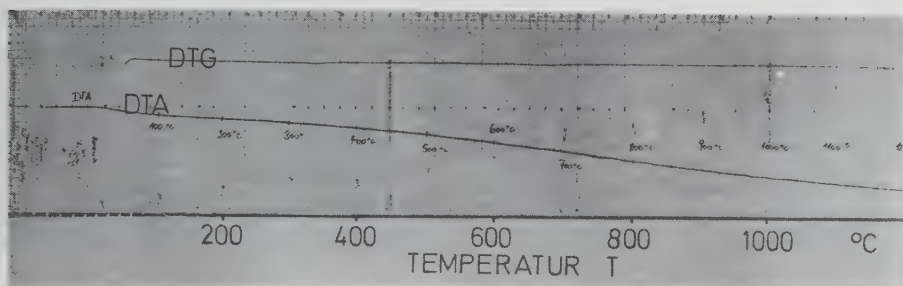


Bild Nr. 29

DTA-,DTG-Messungen an Wismutoxid mit keramischer Masse
(Herstellung nach Kap. 3.4)

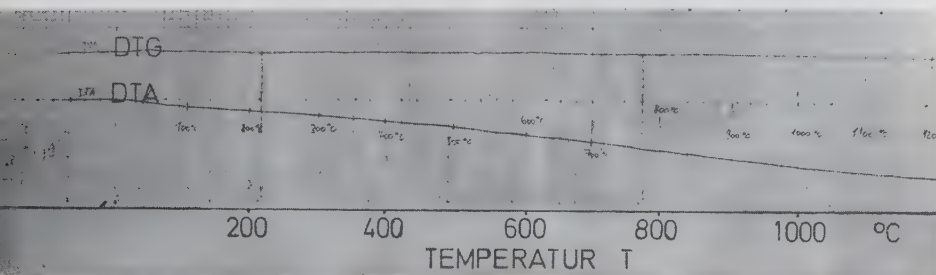


Bild Nr.30

DTA-,DTG-Messungen an Wismutstannat mit keramischer
Masse (Herstellung nach Kap. 3.4)

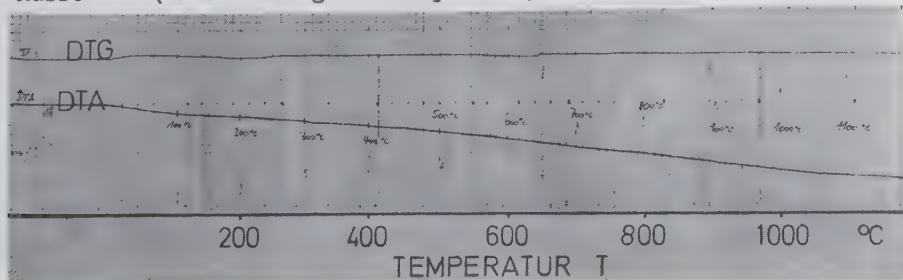


Bild Nr.31

DTA-,DTG-Messungen an Wismuttitanat mit keramischer Masse
(Herstellung nach Kap. 3.4, S.26)

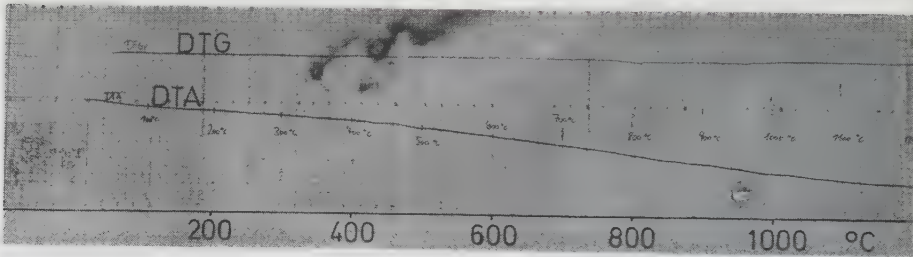


Bild Nr.32

DTA-,DTG-Messungen an Wismutoxid (Bi_2O_3)

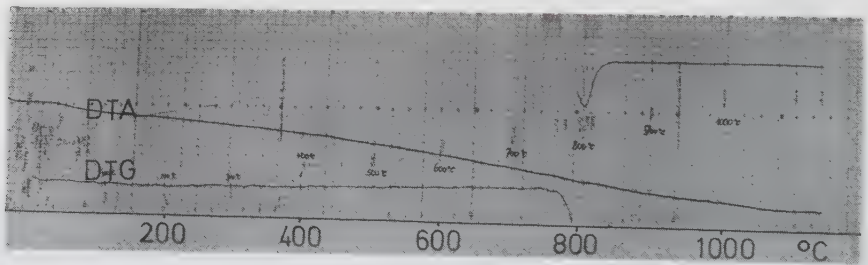


Bild Nr.33

DTA-,DTG-Messungen an Palladiumpulver

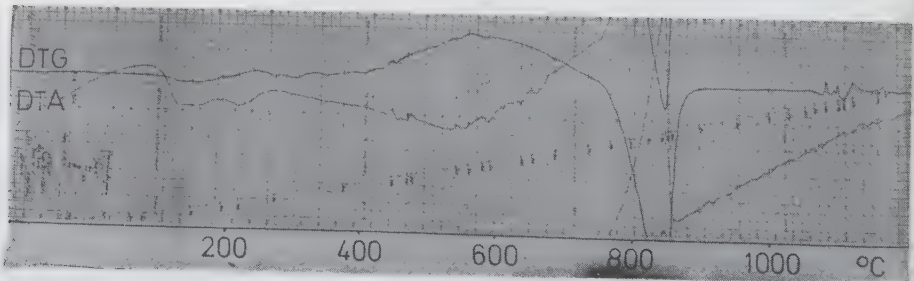


Bild Nr.34

DTA-,DTG-Messungen an einem Gemisch aus Palladiumpulver
und Wismutoxid (Pd/Bi = 2/1 Gew.%)

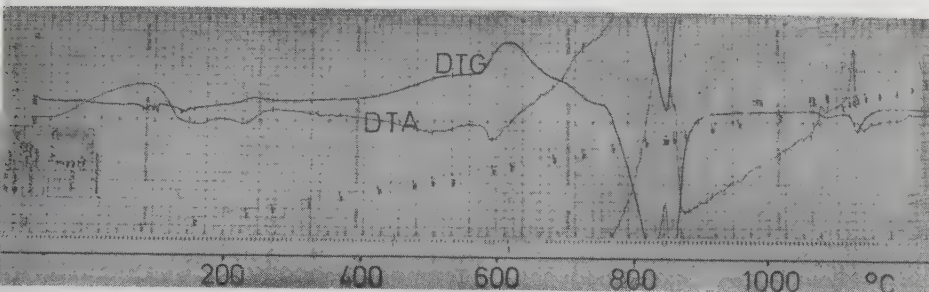
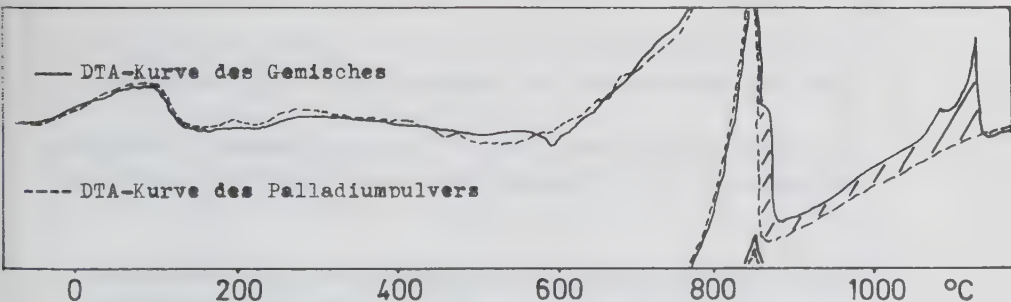


Bild Nr.35

Es wurden Bild Nr.33 und Bild Nr.34 übereinanderprojiziert



voll ausgezogene Linie: die DTA-Kurve des Gemisches
gestrichelte Linie : die DTA-Kurve des Palladiumpulvers
gestrichelter Bereich : Bereich der vermehrten Energie -
abgabe

Berechnet man die Freie Bildungsenthalpie ΔG nach:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S ,$$

$$\text{wobei } \Delta H = \sum v_i h_i = \sum v_i h_i^0 + \int_{298}^T \sum v_i c_{p_i} dT$$

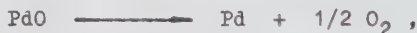
und

$$\Delta S = \sum v_i s_i = \sum v_i s_i^0 + \int_{298}^T \sum v_i c_{p_i} dT/T$$

$$c_p = f(T) = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2}$$

(A, B, C sind Konstanten. Sie wurden wie h^0, s^0 aus (1) entnommen.)

für die Reaktion Nr.(2)

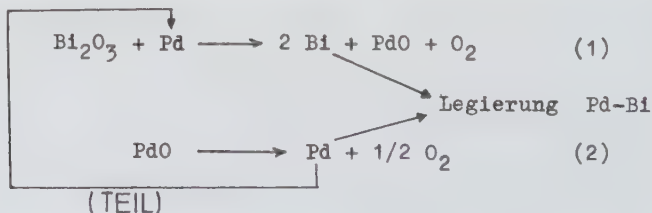


so erhält man Diagramm Nr. 12, S.57.

Man erkennt, daß oberhalb etwa 1150 °K (867 °C) ΔG negativ wird. Das bedeutet, daß die Reaktion freiwillig ablaufen wird.

Die Berechnungen decken sich mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. (siehe Diagramm Nr.6, S.31 und Bild Nr.33, S.54)

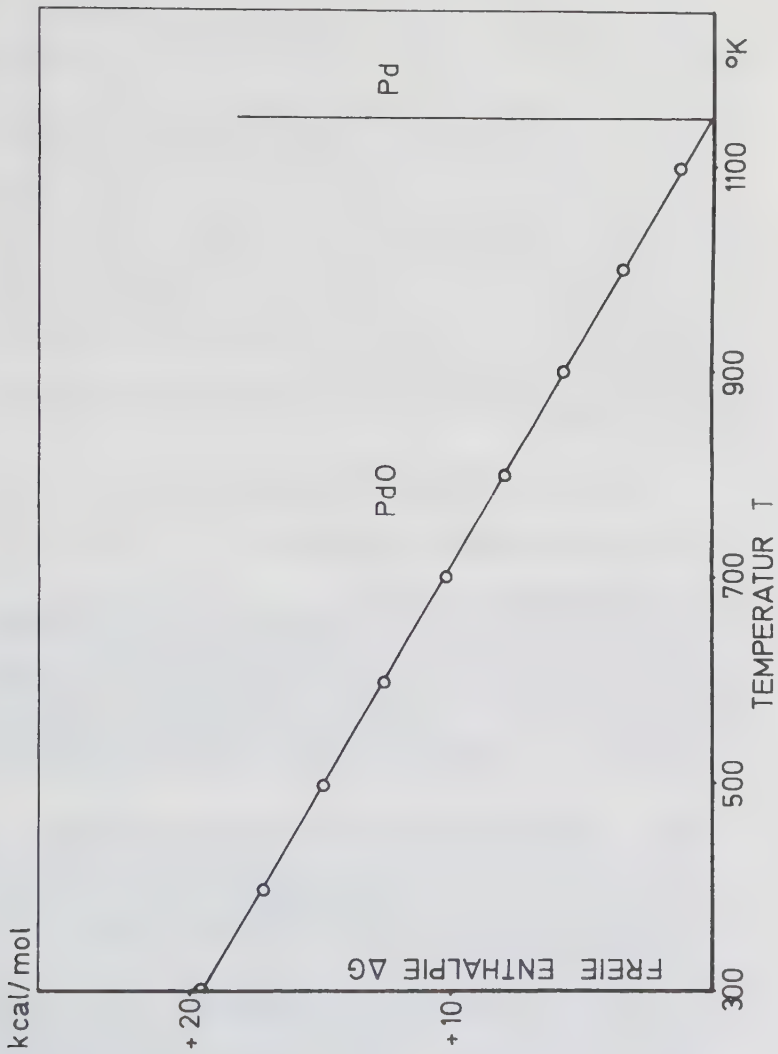
Aus den bisher ermittelten experimentellen und berechneten Ergebnissen kann gefolgert werden, daß folgender Reaktionsprozeß bei Reaktionsbeginn vorliegt:



Wie man aus dem Reaktionsschema erkennen kann, steht Palladi-

Diagramm Nr.12

Die Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG von der Temperatur T
für die Reaktion $\text{PdO} \longrightarrow \text{Pd} + 1/2 \text{O}_2$



um bei den hohen Brenntemperaturen (1150 °C) wieder als Reaktionspartner für Wismutoxid nach Gleichung (1) zur Verfügung. Jedoch nur zu einem gewissen Teil, denn das entstehende metallische Wismut legiert mit dem Palladium und bindet es, da energetisch betrachtet, die Legierung begünstigt ist.

Wird ein gewisser Wismutanteil in der Legierung erreicht, kommt die Reaktion nach Gleichung (1) zum Stillstand, da:

1. Der Tatbestand nicht mehr erfüllt ist, daß das Reaktionsgleichgewicht, durch den Entzug des Wismuts bei der Legierungsbildung, zu Gunsten der Wismutbildung, verschoben ist.

2. Ein großer Teil des Palladiums durch den Legierungsprozeß gebunden ist und nicht mehr als Reaktionspartner für Wismutoxid zur Verfügung steht.

Das bedeutet, wir haben bei Reaktionsende ein Gleichgewicht wie folgt:



Dies wird experimentell bestätigt:

1. Durch Diagramm Nr.8, S.37.

In diesem Diagramm kann man erkennen, daß der Wismutgehalt bis zu 28% steigt und dann in etwa konstant bleibt.

D.h. die Reaktion ist zum Stillstand gekommen. Bei höheren Temperaturen fällt der Wismutgehalt etwas, was jedoch einer Verdampfung des Wismuts (Schmelzp. 271 °C) zuzuschreiben ist.

2. Durch Wismutoxidkristalle in der Metallisierung.

Das unreaktierte Wismutoxid kristallisiert nach Reaktionsstillstand, während des Abkühlvorganges, aus.

Die Kristalle konnten im REM nachgewiesen werden.

(siehe Bild Nr.3, S.16)

Eine Änderung der Brennatmosphäre wie in Kap. 3.2 experimentell durchgeführt, ändert natürlich das Gleichgewicht von Gleichung (1).

Führt man den Brennprozeß in sauerstoffreicher Atmosphäre durch, so verschiebt sich das Gleichgewicht durch Überangebot an Sauerstoff zu Gunsten der linken Seite.

Das bedeutet, daß :

1. weniger Wismut gebildet wird und die Wismutkonzentration in der Legierung geringer wird. Dies wurde auch experimentell festgestellt. So betrug z.B. in reiner Sauerstoffatmosphäre die Wismutkonzentration nur etwa 15%.

(siehe Kap. 3.2.3, S.23)

2. die Reaktion früher zum Stillstand kommt.

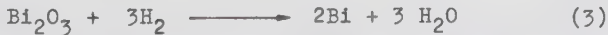
Dies bedeutet gleichzeitig, daß eine größere Menge an unreaktiertem Wismutoxid verbleibt. Dies wurde ebenfalls experimentell nachgewiesen.

Die Menge der Wismutoxidkristalle in der Metallisierung, die in reiner Sauerstoffatmosphäre gebrannt wurden, war bedeutend größer, als die, der in Luft gesinterten Proben.

Führt man reduzieren nach Gleichung (3), so wird das Reaktionsgleichgewicht stark nach rechts verschoben, da der Wasserstoff den Sauerstoff aus dem Gleichgewicht entzieht.

Schon geringe Mengen von Wasserstoff können das Wismutoxid auch ohne den Mechanismus der Palladiumkatalyse zu metallischem Wismut reduzieren. Diese Reduktion kann schon bei tiefen Temperaturen ablaufen. (thermodynamische Berechnungen siehe Diagramm Nr. 13, S.61).

D.h., Wismutoxid reagiert nach folgender Gleichung:



Berechnet man die Freie Enthalpie dieser Gleichung so ergibt sich Diagramm Nr.13.

Man erkennt, daß die Werte im ganzen Temperaturbereich negativ sind. Das bedeutet, daß die Reaktion freiwillig ablaufen kann.

Bei Brennversuchen in Wasserstoffatmosphäre kann jedoch kein Wismutmetall in der Legierung entdeckt werden, da Wismutoxid schon bei sehr niedrigen Temperaturen zu Wismutmetall reduziert wurde. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes (271 °C) und der Tatsache, daß es die Keramik nicht

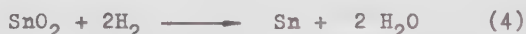
benetzt, d.h. nicht im Probeninneren gebunden wird, ist es bereits verdampft, ehe es mit dem metallischen Palladium, das erst bei hohen Temperaturen stabil wird, legieren kann.

Die Wismutverdampfung konnte an dem gelben Wismutoxid beobachtet werden, das sich im Ofenraum gebildet hatte.

Wie aber aus experimentellen Untersuchungen (Kap. 3.2, S. 19) ersichtlich ist, kann man bei Wasserstoffatmosphäre andere Metalle, wie Zinn und Titan in der Legierung finden.

Diese stammen aus chemisch stabileren Metallverbindungen (SnO_2 , BaTiO_3) der Keramikmasse, die durch den Wasserstoff bei höheren Temperaturen reduziert wurden.

So bildet sich z.B. aus SnO_2 metallisches Zinn nach:



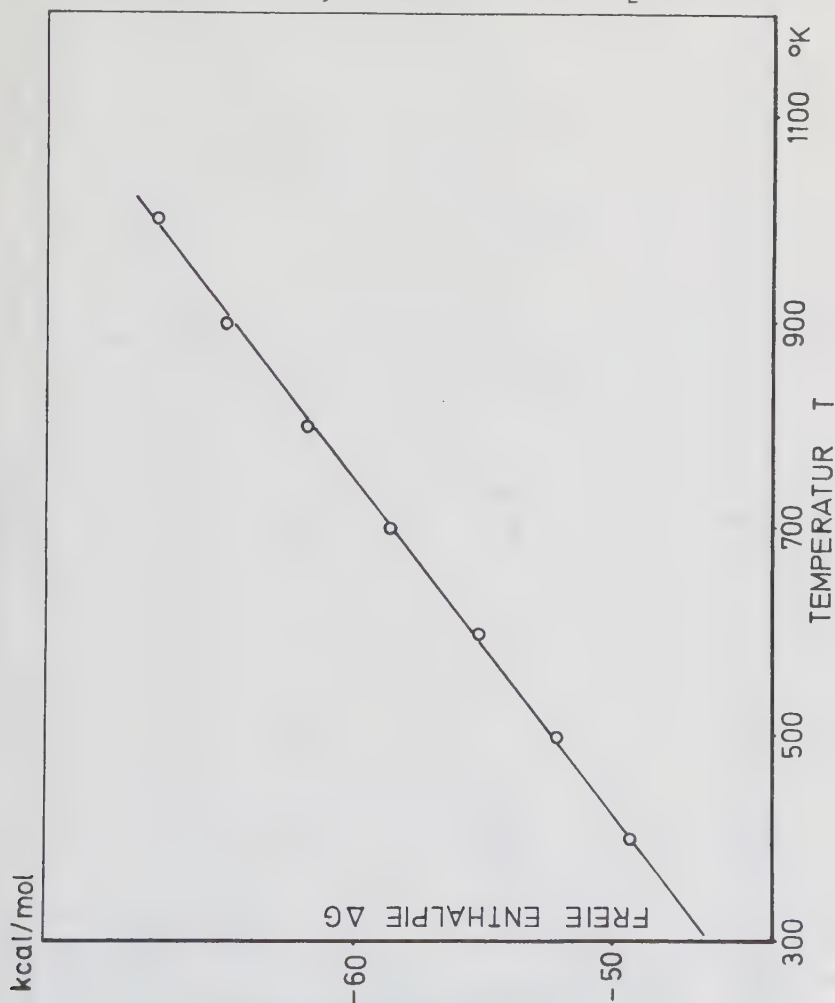
Thermodynamische Berechnungen zu dieser Gleichung zeigt Diagramm Nr. 14. Es gibt die freie Enthalpie als Funktion der Reaktionstemperatur an. Man erkennt, daß oberhalb etwa 870°K ΔG negativ wird und die Reaktion freiwillig ablaufen kann. Das entstandene Zinn legiert dann mit dem metallischen Palladium. Es kommt analog zum Wismut zu einer Schmelzpunktniedrigung und es entstehen beim Brand (1350°C , 1 Stunde) Kugeln. (vergleiche Kap. 3.2.1, Bild Nr. 5, S. 18)

Berechnet man die freie Bildungsenthalpie bei verschiedenen Reaktionstemperaturen für die Reaktion Nr. 1, so erhält man Diagramm Nr. 15. Leider konnten die Berechnungen nur bis zu 1000°K durchgeführt werden, da für höhere Temperaturen keine Ausgangswerte existieren.

Man kann erkennen, daß die Kurve mit steigender Temperatur fällt. Das bedeutet, daß bei höheren Temperaturen die Werte negativ werden und so die Reaktion ablaufen kann. Dies wird jedoch erst bei Temperaturen oberhalb 1150°C möglich sein, wie man abschätzen kann.

Diagramm Nr.13

Die Abhängigkeit der freien Enthalpie G von der Temperatur T
für die Reaktion $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$



Die Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG von der Temperatur T
für die Reaktion $\text{SnO}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O}$

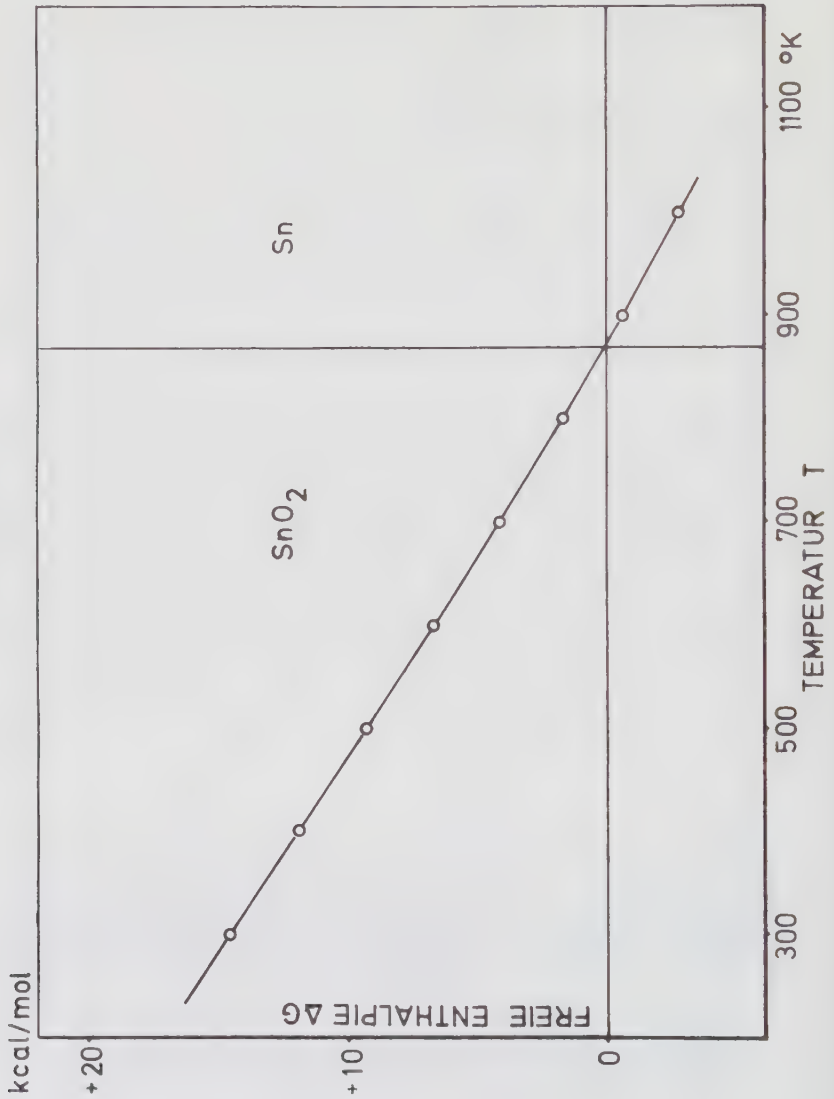
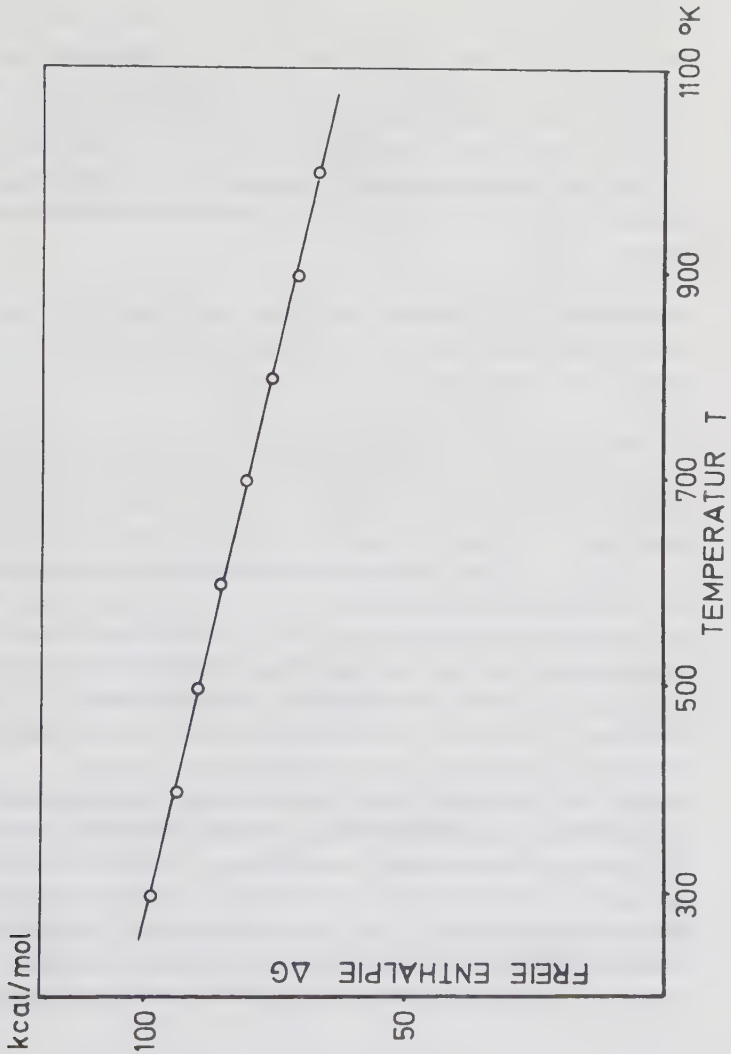


Diagramm Nr. 15

Die Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG von der Temperatur T
für die Reaktion $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Pd} \rightarrow 2 \text{Bi} + \text{PdO} + \text{O}_2$



Das heißt, die experimentell ermittelten Ergebnisse, daß Wismutoxid durch Palladium in metallisches Wismut reduziert wird, welches mit Palladium legiert, werden auch thermodynamisch bestätigt.

Die nach Diagramm Nr. 15 angestellten Berechnungen, die nur für einen Gleichgewichtszustand gelten, werden zudem noch zu Gunsten der Wismutmetallbildung verschoben, da im vorliegenden Fall kein Gleichgewichtszustand vorliegt.

Denn das entstehende Wismutmetall wird durch Legierungsbildung, welche energetisch begünstigt ist, sofort aus dem Reaktionsprozeß entzogen so, daß der Gleichgewichtszustand gestört ist.

Dieser Legierungsprozeß, der bei den thermodynamischen Berechnungen nicht berücksichtigt werden konnte, ist ein stark exothermer Vorgang und sehr wahrscheinlich für den Ablauf der Reaktion (1) mitverantwortlich.

Wie aus Bild Nr. 35, S. 55 ersichtlich ist, kommt der Energiepeak (gestrichelter Bereich) in der DTA-Analyse sehr deutlich zum Ausdruck. Leider kann er nicht direkt in quantitative Einheiten der freien Enthalpie umgerechnet werden, um so in die thermodynamische Energiebetrachtung mit einbezogen zu werden.

Als weiterer, jedoch weniger wahrscheinlicher Faktor das Gleichgewicht zu Gunsten der Wismutbildung zu verschieben, wäre adsorbiertes Kohlenmonoxid zu betrachten.

Wie aus (3) ersichtlich, kann Palladium CO sehr stark adsorbieren und bis zu hohen Temperaturen binden.

Dieses Kohlenmonoxid würde dann analog dem Wasserstoff (vergleiche Diagramm Nr. 13) die Energiebilanz zu Gunsten des metallischen Wismuts verschieben.

Da in der Literatur für beide Fälle keine numerischen Werte vorhanden sind, kann der experimentell nachgewiesene Reaktionsablauf zwar tendenziell und qualitativ, aber letztlich nicht eindeutig quantitativ bestätigt werden.

Neben dem Ziel dieser Arbeit, den Reaktionsablauf einer palladiumhaltigen Metallisierung mit wismuthaltiger Bariumtitanatkeramik zu untersuchen, konnte zusätzlich ein Verfahren entwickelt werden, das es gestattet wismuthaltige Kondensatorkeramik zu metallisieren.

Dies bedeutet:

1. Rohstoffkostensparnis durch Einsatz des weitaus billigeren Palladiummetalls
2. Energiekostensparnis durch niedrigere Brenntemperaturen

Herrn Prof. Dr. H.J. Oel möchte ich für die Hilfe und Beratung zu dieser Arbeit herzlich danken.
Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. G. Tomandl, der mir in schwierigen Situationen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Nicht vergessen möchte ich:

Frau Piper, die unter oft aufopferndem Einsatz für das Bildmaterial sorgte,
Herrn Novak, für die technische Beratung
und die Mitarbeiter des Instituts WW III.
Ihnen allen gebührt mein Dank.

Weiterhin bin ich den Firmen "DEMETRON" und "DRALORIC" für die Bereitstellung von Rohmaterialien zu besonderem Dank verpflichtet.

5. Literaturangaben

- (1) I. Barin, O. Knacke
Thermochemical Properties of Inorganic Substances
Berlin 1973
- (2) H.J. Oel
Die Benetzung von Glas- und Metallschmelzen an
festen metallischen und keramischen Hochtemperatur-
werkstoffen
- (3) H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta
Coadsorption of Hydrogen and Carbon Monoxide
on a Pd (110) Surface
Journal of Catalysis 35 (1974) 363-368

LEBENS LAUF

Name:	Rudolf Stolz
Adresse:	Jagdweg 32, 8501 Heroldsberg
geboren:	22.6.1950 in Nürnberg
1956 - 1961:	Volksschule Heroldsberg
1961:	Obertritt in das Hans-Sachs-Gymnasium in Nürnberg
1970:	Abitur
1970 - 1976:	Studium der Werkstoffwissen- schaften an der Universität Erlangen - Nürnberg
1976 - 1978:	Promotion am Institut für Werkstoffwissenschaften III (Prof. Oel)

COPY-PRINT R. LEHMPFUHL
Marquardsenstr. 21 8520 Erlangen